CAPITULO 1

Introdução

1.1 Motivação e Justificativa

As partículas com morfologia núcleo-casca, conhecida também pelo termo em inglês *core-shell*, são estruturas que se compõem de um núcleo de um matérial e uma casca de revestimento de outro matérial. Este tipo de partícula apresenta uma série de vantagens sobre partículas convencionais, pois a composição do núcleo e da casca pode variar para fornecer uma ampla gama de propriedades, e isto comprovadamente influência nas propriedades mecânicas, superficiais, de compatibilidade. Por exemplo, o núcleo pode ser colorido, ter propriedades de fluorescência, ou propriedades magnéticas, serve também de reservatório de drogas, ou mesmo pode ser oca. Já a casca pode ter propriedades funcionais para estabilização da partícula, para bio-reconhecimento, para receptor, ou propriedades ópticas.

Através da manipulação do tamanho e as propriedades do matérial de ambos, núcleo e casca, uma ampla gama de partículas com diversas propriedades úteis em diferentes áreas pode ser obtido. Por exemplo: desde os mais simples enchimentos e pigmentos para pinturas e recobrimentos até para sofisticados nano sensores para imagiologia celular. Basicamente, o pequeno tamanho destas partículas proporciona uma superfície geométrica muito extensa facilmente acessível, a qual pode ser explorado através da introdução de uma série de funções de superfície, tais como: função de bio-reconhecimento ou bio-receptor (biológica ou sintética).

No entanto, a forma de polimerização determina em larga escala a aplicabilidade do matérial produzido, assim, a síntese de partículas núcleo-casca tem sido estudada nas últimas décadas principalmente em sistemas de polimerização em emulsão e em dispersão, e sob diferentes sistemas poliméricos. Contudo, atingir uma morfologia definida do tipo núcleo-casca em qualquer sistema de polimerização implica o entendimento de dois fatores controlantes, a termodinâmica e a cinética. Ambos os fatores em geral são complementares, pois a termodinâmica define uma

estrutura em equilíbrio termodinâmico, porém se as condições cinéticas não são favoráveis para se atingir o equilibrio prevalecerá uma situação controlada pela cinética, o que pode levar a mudança de morfologia.

Embora o conhecimento de tais fatores para o controle da morfologia tenha aumentado juntamente com o das técnicas analíticas empregadas em sua caracterização, muitas questões básicas ainda estão parcialmente respondidas, e diversos sistemas de polimerização estão sendo ainda estudados para otimizar estes processos visando obter morfologias em equilíbrio e em sistemas estáveis.

Nesse sentido, a motivação da realização deste trabalho envolve o estudo dos fatores controladores da morfologia, o potencial das técnicas analíticas necessárias para a caracterização da partícula final e a exploração de outros processos tais como a fotopolimerização com uma alternativa à obtenção de morfologias do tipo núcleo-casca em condições estáveis.

1.2 Objetivos e estrutura da tese

A presente tese pretende contribuir ao conhecimento dos fatores termodinâmicos e cinéticos envolvidos na síntese de nanopartículas com morfologia do tipo núcleo-casca para o sistema de poliestireno e poli(metacrilato de metila), através do estudo experimental da síntese de partículas com este tipo de estrutura. Processos alternativos como a polimerização em emulsão sem uso de emulsificante e a fotopolimerização foram estudados para preparação das partículas com este tipo de morfologia.

Especificamente, o estudo objetivou:

- Avaliar a influência de diferentes condições e parâmetros operacionais sobre as propriedades termodinâmicas das partículas (particularmente a tensão interfacial) e sobre a cinética do processo de produção.
- Caracterizar as partículas obtidas e monitorar o processo através de diferentes técnicas analíticas.
- Comparar a eficiência de dois sistemas experimentais na obtenção de partículas com a morfologia núcleo-casca.

A apresentação da tese está estruturada em cinco capítulos.

No capítulo 2 apresenta-se a revisão bibliográfica abrangendo os fundamentos sobre os fatores termodinâmicos e cinéticos que controlam a morfologia de uma partícula, os sistemas e mecanismos de polimerização utilizados para síntese de partículas com morfologia núcleo-casca e as diferentes técnicas analíticas utilizadas para a caracterização das partículas e para monitorar o processo. Apresenta-se também uma sinopse dos trabalhos mais relevantes da literatura quanto aos diferentes enfoques de preparação de partículas com morfologia núcleo-casca.

No capítulo 3 é apresentada a metodologia experimental utilizada no desenvolvimento do trabalho, assim como os matériais, a instrumentação e as técnicas analíticas empregadas.

No capítulo 4 são discutidos os resultados referentes à avaliação dos fatores termodinâmico e cinético sobre o controle de morfologia final da partícula, a caracterização das partículas e o monitoramento do processo, bem como a comparação da eficiência dos dois sistemas experimentais utilizados.

Finalmente no capítulo 5 são apresentadas as principais conclusões, contribuições e sugestões para continuidade da linha de pesquisa sobre síntese e caracterização de novos nanomatériais poliméricos.

CAPITULO 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Introdução

Os látex sintéticos e partículas micro ou nano encapsuladas são exemplos comuns de partículas poliméricas multi-fase para a qual a morfologia é a principal contribuinte no desempenho característico do matérial. Na literatura é reportada uma grande variedade de morfologias, por exemplo: núcleo-casca, núcleo-casca invertido, estruturas *sandwich*, hemisférios, como confeti, como framboesa e partículas ocas (MITTAL, 2011; HERRERA *et al.* 2006; LEE e RUDIN, 1992). Um interesse especial existe em relação às particulas de morfologias do tipo núcleo-casca, devido às aplicações em novos campos tais como: a fotónica, a eletrónica e a biotecnologia (TAJIMA *et al.* 2008).

As partículas do tipo núcleo-casca são estruturas que se compõem de um núcleo de um matérial e uma casca de revestimento de outro material. Para a síntese deste tipo de partículas algumas técnicas de polimerização heterogênea podem ser empregadas, tais como a emulsão, miniemulsão, microemulsão, dispersão e suspensão. Comumente estas partículas são sintetizadas em um procedimento de dois passos (polimerização em dois estágios), em um primeiro estágio uma semente (núcleo) insolúvel é sintetizada usando polimerização em emulsão convencional; no segundo estágio estas sementes são alimentadas juntamente com os monômeros e iniciadores para a formação da casca através de uma segunda polimerização em emulsão. A síntese destas partículas núcleo-casca através da polimerização em emulsão é de grande interesse pois as partículas de látex estruturados têm propriedades diferenciadas e melhoradas em relação às correspondentes blendas ou copolímeros, por exemplo: combinação de alta tenacidade e alta rigidez dos polímeros em um mesmo matérial, melhoramento da processabilidade de polímeros na fusão por adição de um polímero de fácil fluidez, melhoramento da estabilidade dimensional e temperatura de deflexão térmica de um polímero pela adição de um polímero de alta T_g, melhoramento das propriedades de barreira de um polímero por adição de um polímero com alta cristalinidade etc.

No entanto, existem dois fatores que determinam tanto a morfologia final da partícula quanto seu equilíbrio, o termodinâmico e o cinético (SUNDBERG *et al.,* 1990; CHEN *et al.,* 1992). O primeiro determina a denominada morfologia de equilíbrio da partícula de látex compósita final, e o mesmo define a maior estabilidade de uma morfologia se ela apresentar energia interfacial mínima. Por outro lado, os fatores cinéticos determinam a facilidade com a qual tal morfologia favorecida termodinamicamente pode ser atingida. E se o controle cinético prevalece, então podem ser formadas morfologias do tipo de não equilíbrio (metaestáveis ou cineticamente estáveis). Nesse sentido, diversos parâmetros e condições de polimerização devem ser controlados para obter uma morfologia desejada, por exemplo: solubilidade do monômero, tipo e quantidade, modo de adição de outros ingredientes (tais como: emulsificantes, iniciador, agentes de transferência de cadeia, agentes reticulantes), grau de compatibilidade dos polímeros, viscosidade do sistema, grau do enxerto do polímero da segunda fase dentro da partícula semente, polaridade das partículas sementes, tensão interfacial das fases, métodos de adição de monômeros, temperatura de polimerização, hidrofobicidade dos polímeros, formação da partícula secundária durante o crescimento da segunda fase etc.

Existem várias técnicas que permitem a caracterização das partículas núcleo-casca, a sua escolha dependerá se a partícula vai ser caracterizada em relação à forma, estrutura e/ou superfície. Assim também, o processo pode ser acompanhado por técnicas de monitoramento, por exemplo: NIR e Raman.

2.2 Formação de nano partículas: Morfologia Núcleo-Casca

Na escala nanométrica, as forças de interação entre partículas e moléculas com o meio que as envolve, ou as forças entre as partículas, podem exceder as forças mecânicas entre os corpos na escala macroscópica. Isto se deve à alta razão de superfície/volume das nano partículas. Essas partículas apresentam novas propriedades ópticas, magnéticas, elétricas, químicas e de transporte. A área extensa de superfície que elas têm fornecem, por exemplo: ótimas condições para transformações químicas atingindo altas taxas de reação e alta seletividade de produtos. Schwars e Constecu (1999) mencionam que a organização e a estabilidade de estruturas nanométricas são controladas por interações elétricas ou magnéticas; assim, o controle dessas interações se tornará vantajoso para obter

diversas propriedades, que se desenvolvem para uma extensa superfície (que caracterizam aos objetos da nanoescala), as quais dependem do entendimento dos fenômenos de interface. Nesse sentido, partículas estruturadas podem ser desenvolvidas e o uso final da suas propriedades dependerá do desenho e controle da sua morfologia, a qual é definida por fenômenos de interface. Portanto, se faz necessário entender como essa morfologia pode ser controlada e quais são as principais características de cada uma das técnicas relacionadas no seu controle. Assim, as técnicas de polimerização têm um papel importante nas características finais da partícula (por exemplo: no tamanho e na forma). No entanto, existem dois fatores que determinam tanto a morfologia final da partícula quanto seu equilíbrio, o fator termodinâmico e o fator cinético. A seguir apresentam-se nos próximos itens os fatores que definem esta morfologia núcleo-casca.

2.2.1 Fatores Termodinâmicos

Diversas propriedades de superfície, tais como a tensão de superfície, a tensão interfacial, a difusão, etc., são fenômenos que ao serem controlados podem definir a morfologia final de uma partícula, e estas podem ser representados pela termodinâmica. Segundo diversos autores como Chen *et al.* (1991, 1992), Sundberg *et al.* (1986, 1988, 1990) a tensão interfacial se revela como um fator chave que governa o controle para obter um tipo de morfologia. No entanto, a medida destas propriedades não pode ser feita diretamente, já que, por exemplo, valores de tensão interfacial obtidas para a mesma superfície em contato com água pode variar marcadamente, não somente por usar diferentes técnicas e modelos, mas também ao usar o mesmo método, como for comentado nos trabalhos de Wu e Nancollas (1999) e Earnshaw *et al.* (1995). Embora falte muito para aprender sobre estes fenômenos, diversas pesquisas empíricas e/ou teóricas, por exemplo: Dong and Sundberg (2002), Hu (2008), estão tornando possível interpretar dados em termos de leis da física e da química.

2.2.1.1 Propriedades de superfície

A tensão interfacial atua na superfície de separação entre duas substâncias imiscíveis. Ao contrário da tensão superficial de um líquido, a tensão interfacial de

um par de substâncias pode ser negativa; neste caso a energia potencial de coesão diminui à medida que a área da interface aumenta, e este aumento se produz espontaneamente por ser a adesão entre as moléculas mais intensa do que a coesão entre elas. Isto significa que as tensões interfaciais "γ" (ou superficiais) são conseqüência direta das forças de interação intra-moleculares. Seu valor é igual ao trabalho reversível necessário para aumentar a interface e sua dimensão é N/m, o que é formalmente equivalente à energia interfacial (J/m²). Ambos termos muitas vezes são equiparados, o que a rigor somente é verdadeiro sob condições isotérmicas e é permitido para corpos sólidos quando a energia mecânica de mudanças estruturais for desprezível.

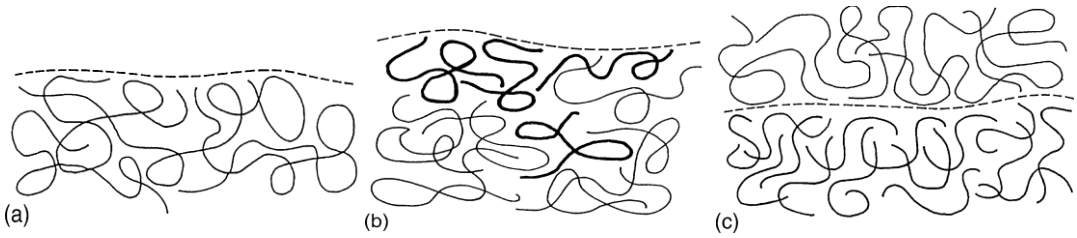

Figura 2.1 - Esquema de superfícies e interfaces poliméricas. (a) Superfícies de homopolímeros amorfos. (b) Blendas poliméricas com segregação de superfícies. (c) Interface entre polímeros. (STAMM, 2008).

Em relação às medidas da tensão superficial ou interfacial de líquidos, estas podem ser realizadas diretamente por métodos tensiométricos como o método do anel de Du Nouy, método da placa Wilhelmy, método de pressão de bolha, método volume da gota ou peso da gota (LANDO e OAKLEY, 1967), método de ascensão capilar, método *Stalagmometric*, método da gota pendente ou séssil (Demarquette e KAMAL, 1997), método da gota girante (DEMARQUETTE e KAMAL, 1997), método de teste de tinta, etc). No entanto, tensões superficiais de sólidos somente podem ser determinadas indiretamente. O método usado com maior freqüência para determinar a tensão superficial de sólidos, com baixa energia superficial (como plásticos), é a determinação dos dados do ângulo de molhabilidade (ou de contato) (HAMILTON, 1971). Já no caso da análise de superfícies e interfaces poliméricas (ver figura 2.1) em muitas experiências requerem-se de técnicas muito especiais e com freqüência somente uma combinação de diferentes técnicas pode ajudar (STAMM, 2008). Nesse sentido, três abordagens sobre teoria termodinâmica envolvendo o estudo de superfícies e interfaces, para predição de morfologias, são abordadas neste trabalho.

A) Primeira abordagem

A primeira abordagem pertence ao grupo de pesquisa do prof. Sundberg, o qual realizou diversos estudos em relação ao fenômeno interfacial. Na refêrencia de SUNDBERG *et al.* 1990, observa-se com mais detalhes a descrição do desenvolvimento final da morfologia de uma nano partícula polimérica envolvendo os movimentos, ou difusão, de duas espécies moleculares sob influência de alguma força motriz para alcançar o arranjo de fases separadas. Os autores mencionam que embora a facilidade de movimento esteja relacionada à viscosidade das fases, e a força motriz entre elas, destaca-se que a última é facilmente vista como a mudança na energia livre de *Gibbs* do processo. É assim que, de forma simples, apresentam uma visão substancial dos fatores básicos que controlam a morfologia da partícula. Através de uma análise termodinâmica, destacaram o papel da tensão interfacial no controle da estrutura da partícula. Os autores também mencionam que a influência dos componentes de uma emulsão, como o surfatante, e a natureza incompatível dos polímeros, podem ser observadas de forma individual e coletiva em seus efeitos nas tensões interfaciais. Por exemplo, uma simples mudança do tipo de surfatante pode mudar a morfologia da partícula desde núcleo-casca para hemisférica e mesmo assim as duas morfologias podem coexistir no mesmo meio, o que sugere simplesmente estados diferentes de separação de fases e não uma estabilidade termodinâmica (que implicaria na presença de uma única morfologia). Estes fatos levaram aos autores a assumir um caminho hipotético para explicar o desenvolvimento da morfologia. Na figura 2.2 mostra-se um resumo das possíveis interações que aparecem na mistura de dois polímeros num meio aquoso.

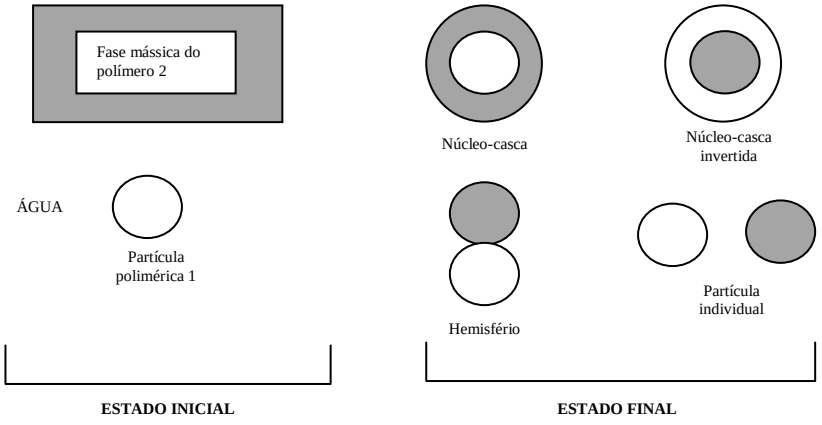

Figura 2.2 - Estado inicial e final no desenvolvimento de morfologias (SUNDBERG *et al.* 1990)

A descrição da figura 2.2 permite entender o comportamento dos dois polímeros na formação de uma determinada morfologia e é feita da seguinte forma: Primeiramente se assume um estado inicial da partícula polimérica 1 pura suspendida em água contendo algo de surfatante, e uma fase mássica de polímero puro 2 (fase incompatível com polímero 1) ambas completamente separadas uma da outra. O estado final da morfologia para a mesma temperatura e pressão do que o estado inicial pode variar conforme mostrado na figura 2.2. Isto implica a não existência de mudança de fases e somente a mistura e segregação estão envolvidas, portanto, a contribuição para a mudança de energia livre é dada somente pela criação de novas interfaces. Essas interfaces seriam Polímero 1/água, polímero 2/água e polímero 1/polímero 2. Nesse sentido, a força motriz para o desenvolvimento da morfologia pode ser expressa como:

$$\Delta G = \sum \gamma_i A_i - \sum \gamma_{p1w} A_0^{'} \qquad (2.1)$$

Onde:

γ_i : tensão interfacial da *"i" ésima* interface;

A_i : área interfacial correspondente a γ_i ;

γ_{p1w} : tensão interfacial da partícula polimérica original 1 suspendida na água (contendo surfatante, se presente) e

$A_0^{'}$: área interfacial correspondente a γ_{p1w} .

Cada uma das morfologias observadas na figura 2.2 apresenta diferentes combinações de $\gamma_i A_i$ devido somente a sua geometria. Aquela que apresentar menor energia livre interfacial será o sistema com a morfologia termodinamicamente preferida. A seguir apresenta-se a análise termodinâmica da energia livre de cada uma das variações do estado final da partícula:

1. **Núcleo-casca**, com polímero 2 encapsulado ao polímero 1. A mudança na energia livre para esta morfologia é dada por:

$$(\Delta G)_{CS12} = \gamma_{12} 4\pi R_1^2 + \gamma_{2w} 4\pi R_2^2 - \gamma_{1w} 4\pi (R_0^{'})^2 \qquad (2.2)$$

Onde:

γ_{12} : tensões interfaciais entre os dois polímeros

γ_{2w} : tensão interfacial entre polímero 2 e água

γ_{1w} : tensão interfacial entre polímero 1 e água

$R_0^{'}$: raio original da partícula polimérica 1

R_0 : raio do núcleo do arranjo da partícula núcleo-casca

R_2 : raio externo da partícula núcleo-casca

Neste caso em particular $R_0^{'} = R_0$. Isto se faz útil para reduzir $(\Delta G)_{CS12}$ da equação 2.2 por $A_1^{'}$ e logo se descreve a variação da energia livre por unidade de área de superfície da partícula original do polímero 1 como segue:

$$(\Delta\gamma)_{CS12} = \frac{(\Delta G)_{CS12}}{A_1^{'}} \tag{2.3}$$

Isto se denota por $(\Delta\gamma)_{CS12}$ devido a que a energia livre reduzida tem as mesmas unidades do que a tensão interfacial, N/m, o que representa uma vantagem ao trabalhar em termos da fração de volume, ϕ_2, do polímero 2 na partícula final. O qual é descrito como:

$$\phi_2 = \frac{V_2}{V_2 + V_1} = 1 - \left(\frac{R_1}{R_2}\right)^3 \tag{2.4}$$

Em que V_1, V_2 e R_1, R_2 são os volumes e raios dos polímeros 1 e 2 respectivamente. Logo combinando as eqs. (2.2) até (2.4) se obtém a energia livre reduzida da morfologia núcleo-casca:

$$(\Delta\gamma)_{CS12} = \gamma_{12} + \gamma_{2w}\left(1-\phi_2\right)^{-2/3} - \phi_{1w} \tag{2.5}$$

2. **Núcleo-casca invertido**, com polímero 1 encapsulando o polímero 2. Aqui a variação da energia livre reduzida é:

$$(\Delta\gamma)_{CS21} = \gamma_{1w}\left[(1-\phi_2)^{-2/3} - 1\right] + \gamma_{12}\left[\frac{\phi_2}{(1-\phi_2)}\right]^{2/3} \tag{2.6}$$

3. **Partículas individuais**, neste caso também diretamente a variação da energia livre reduzida é:

$$(\Delta\gamma)_{IP} = \gamma_{2w}\left[\frac{\phi_2}{(1-\phi_2)}\right]^{2/3} \tag{2.7}$$

4. **Hemisfério**, após alguns tratamentos matemáticos (vide anexo B) a variação da energia livre reduzida é:

$$(\Delta\gamma)_{HS} = (1-\phi_2)^{-2/3}\left\{\gamma_{2w}(h/2R)+\gamma_{1w}\left[1-(h/2R)-(1-\phi_2)^{2/3}\right]+\gamma_{12}(h/2R)\left[1-(h/2R)\right]\right\} \quad (2.8)$$

Onde:

$$\phi_2 = [R^3 - (R_0^{'})^3]/R^3 = 1-(R_0^{'}/R)^3 \quad (2.9)$$

$$4\phi_2 = 6(h/2R)-1+\left[1-2(h/2R)\right]^3 \quad (2.10)$$

h : distância de penetração aparente das fases poliméricas

Observa-se que as variáveis envolvidas nas equações 2.2 até 2.10 devem ser calculadas por diferentes métodos, assim, usa-se a equação de Young para calcular γ_{2w}:

$$\sigma_2 = \gamma_{2w} + \sigma_w \cos\theta \quad (2.11)$$

Onde:

σ_2 : Tensão superficial do polímero 2
γ_{2w}: Tensão interfacial entre o polímero e água
σ_w: Tensão superficial da água (pura ou com surfatante)
θ: ângulo de contato

Os valores de σ_w e σ_2 podem ser medidos através do método do anel de *du Nuoy* (ou alternativamente pode-se medir com o método do peso da gota, anexo A) e o método de *Wu* (ou alternativamente seguindo a norma ASTM D7490-08) respectivamente.

O valor de γ_{12} pode ser obtido através da equação da media harmônica:

$$\gamma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - 4[\sigma_1^d\sigma_2^d/(\sigma_1^d+\sigma_2^d)+\sigma_1^p\sigma_2^p/(\sigma_1^p+\sigma_2^p)] \quad (2.12)$$

onde: σ_1^d e σ_2^d são os componentes dispersivos da tensão da superfície do polímero 1 e polímero 2 respectivamente, enquanto que σ_1^p e σ_2^p são os componentes polares dos mesmos. Ambos termos se relacionam na forma:

$$\sigma_i = \sigma_i^d + \sigma_i^p \quad (2.13)$$

e a polaridade fracional, X_i^p, é definido como:

$$X_i^p = \sigma_i^p/\sigma_i \quad (2.14)$$

B) Segunda abordagem

Para contornar a dificuldade observada no desenvolvimento das equações do item A, destaca-se a possibilidade de medir todas as tensões superficiais "γ_i" independentemente do processo do desenvolvimento da morfologia. Isto faria que a análise fosse muito simples e com aplicação prática. Com isso, aparece uma segunda abordagem (CHEN *et al.* 1992, HERRERA *et al.* 2006, MITTAL, 2011), a qual se baseia no cálculo dos valores de γ_{2w}, γ_{1w} e γ_{12}, e a partir desses, as diferentes morfologias de equilíbrio para um sistema dado podem ser definidas por algumas condições específicas descritas a seguir:

Núcleo-Casca:

- Polímero 1 mais hidrofóbico do que polímero 2 ($\gamma_{1w} > \gamma_{2w}$) e polímero 2 tem mais afinidade com o polímero 1 do que com a fase aquosa ($\gamma_{12} < \gamma_{2w}$).
- Polímero 1 tem mais afinidade com polímero 2 do que com a fase aquosa ($\gamma_{12} < \gamma_{1w}$) e polímero 2 tem menos afinidade com polímero 1 do que com a fase aquosa ($\gamma_{12} > \gamma_{2w}$).

Núcleo-Casca invertido:

- Polímero 2 mais hidrofóbico do que polímero 1 ($\gamma_{2w} > \gamma_{1w}$) e polímero 2 tem mais afinidade com o polímero 1 do que com a fase aquosa ($\gamma_{12} < \gamma_{2w}$).

Partículas individuais:

- Ambos os polímeros tem mais afinidade com a fase aquosa do que entre cada um dos polímeros ($\gamma_{1w} < \gamma_{12}$ e $\gamma_{2w} < \gamma_{12}$).

Hemisfério:

- Polímero 2 tem similar afinidade com o polímero 1 e com a fase aquosa ($\gamma_{12} \approx \gamma_{2w}$)
- Polímero 2 tem mais afinidade com o polímero 1 do que com a fase aquosa ($\gamma_{12} < \gamma_{2w}$) e ambos os polímeros tem similar afinidade com a fase aquosa ($|\gamma_{2w} - \gamma_{12}| \leq \gamma_{1w}$)

- Polímero 2 tem menos afinidade com polímero 1 do que com a fase aquosa ($\gamma_{12} > \gamma_{2w}$) e polímero 1 tem similar afinidade com polímero 2 e com a fase aquosa ($|\gamma_{2w} - \gamma_{12}| \leq \gamma_{1w}$).

A figura 2.3 mostra as possíveis morfologias segundo os critérios de tensão interfacial definidos nesta abordagem:

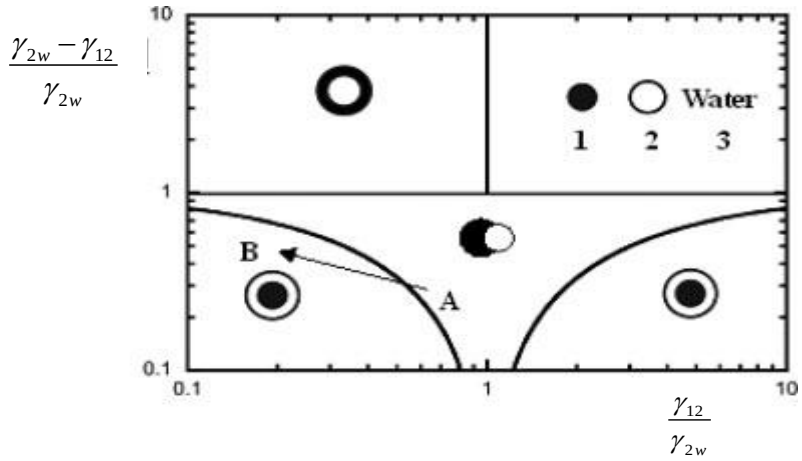

Figura 2.3 - Morfologia de equilíbrio para polímero 1 (semente de PS) e polímero 2 (produzido por polimerização de um segundo monômero em um segundo estágio, MMA). (HERRERA *et al.* 2006)

C) Terceira Abordagem

Uma terceira abordagem observa a dificuldade na determinação experimental da tensão interfacial entre os polímeros 1 e 2, γ_{12}, e como este valor se faz necessário também, para as duas primeiras abordagens, então se sugere o uso da equação da media harmônica para calculá-lo (eq. 2.12). No entanto, essa equação precisa também do cálculo dos componentes dispersivo e polar da tensão de superfície de ambos polímeros, o que implica a preparação experimental de sistemas que simulem o processo real no segundo estágio, onde é polimerizado o monômero 2 sobre o polímero 1. Porém, através destes cálculos experimentais simulando o processo real, não é possível atingir com precisão os valores das tensões, tal como for mostrado por Durant *et al.* (1994) quando tentaram medir *in situ* a tensão interfacial entre a fase aquosa e polimérica como uma função do inchamento do monômero, assim, concluíram que as medidas das tensões interfaciais e sua dependência com a concentração do monômero pode ser obtida por métodos indiretos. Para contornar a dificuldade dessa simulação, assume-se a abordagem

teórica e experimental do cálculo da polaridade de superfície utilizado por Chen *et al.* (1991). Nesse trabalho, os autores destacam o fato de que mais do que a hidrofilicidade do polímero, a polaridade da superfície da partícula é o parâmetro controlante na definição de qual fase ficará dentro ou fora da partícula compósita. Os autores correlacionaram as medidas de polaridade de superfície (estimada por medidas de ângulo de contato na interface do filme do látex e a água) com as medidas de tensão interfacial entre a fase aquosa e o polímero (obtidos pelo método de volume-peso da gota em condições similares prevalecentes na polimerização) para predizer o tipo de morfologia a ser atingida. Os resultados mostram correlação na análise de polaridade de superfície com a morfologia observada pelo MET.

Os cálculos dos valores das propriedades de superfície, necessários para desenvolver cada uma das três abordagens mencionadas, podem seguir o procedimento da norma ASTM D7490-08 (ver anexo C), método do *test standard* para medir a tensão de superfícies de revestimentos sólidos, substratos e pigmentos. A norma se baseia na equação de *Owens-Wendt-Kaelble* (eq. 2.15) e usa as medidas de ângulo de contacto para calcular a tensão superficial e os seus componentes, dispersivo e polar, dos diferentes látex secos.

$$\frac{\gamma_1\left(1+\cos\overline{\theta}\right)}{2}=\left[\left(\gamma_l^d\gamma_s^d\right)^{1/2}+\left(\gamma_l^p\gamma_s^p\right)^{1/2}\right] \qquad (2.15)$$

onde:

$\overline{\theta}$: ângulo de contato médio para o líquido teste sobre o espécime teste.

γ_l : tensão de superfície do líquido teste (dinas/cm)

γ^d *and* γ^p : componente dispersivo e polar do líquido e sólido (dinas/cm)

O método utiliza dois líquidos de tensão de superfície conhecidos (água destilada=72,8; diiodometano=50,8) e seus componentes dispersivo e polar respectivamente (água destilada: $\gamma^d = 21{,}8$; $\gamma^p = 51{,}0$; diiodometano: $\gamma^d = 49{,}5$; $\gamma^p = 1{,}3$), todas estas medidas tem unidades de [dinas/cm].

2.2.1.2 Agentes modificadores de propriedades de superfície

O fato de que as tensões interfaciais podem ser usadas para o controle da morfologia leva a entender como diversos agentes compatibilizantes podem

influenciar na morfologia. Por exemplo, estas tensões entre polímero e fase aquosa e, entre polímero e polímero, são afetados pelos tipos e quantidades de surfatantes, iniciador, outros agentes modificadores de superfície, propriedades dos polímeros, e diversas condições do sistema, como for apresentado por vários autores (HERGETH *et al.* 1989; CHEN *et al.* 1991, 1992). Por exemplo, uma estrutura tipo *sandwich* é obtida devido à restrição da mobilidade das cadeias, o que se relaciona à alta viscosidade durante a etapa final da polimerização. Em um sistema onde a difusão entre polímero/polímero é limitada por diversos fatores (tamanho das cadeias, massa molar do polímero etc.) pode acontecer que a formação de uma dada estrutura não seja completada devido à limitação de mobilidade entre as fases poliméricas, como foi observado por Lee e Rudin (1992) para o sistema PS/PMMA. Nesse trabalho os autores observaram que o aumento da concentração de surfatante favorecia a precipitação do polímero mais hidrofílico na interface aquosa, a tensão interfacial do PS/água diminuía se o surfatante estivesse presente, e a inclusão da fase hidrofóbica dentro da hidrofílica podia ocorrer próximo à conversão de 90% da polimerização quando existia suficiente mobilidade das cadeias no sistema. Por outro lado, Brouwer e Zsom (1987) avaliaram o comportamento da carga de superfície de vários látex de poliestireno, observando que o uso de SDS (*Sodium dodecyl sulfaté,* dodecilsulfato de sódio) afeta a polaridade de superfície e também à repulsão eletrostática, sendo que esta última não acontece quando se usa surfatante não iônico. Também, em processos onde o fenômeno de adsorção está envolvido, a polaridade da superfície do matérial é um parâmetro chave. O sinal e a quantidade da carga da superfície, devido a ligações físicas ou covalentes de grupos carregados ou a eletrificação de contato, podem afetar o comportamento de adsorção de adsorventes carregados.

Outra observação é feita sobre o nível de reticulação de um polímero (o qual tem influência na energia livre) e a massa molar dos polímeros (dado que a tensão interfacial entre as fases poliméricas é muito mais baixa do que a tensão entre o polímero e a fase aquosa), pois ambos podem afetar o equilíbrio da morfologia. Assim, Lee (2002) menciona que o fator termodinâmico não tem influência soba morfologia da partícula compósita se a semente é uma estrutura reticulado, e em Broseta *et al.* (1989) mostra-se a importância dos efeitos da massa molar e da polidispersidade sobre as propriedades das interfaces polímero/polímero. Os autores definiram que estes efeitos são puramente entrópicos, e que a perda de entropia

translacional devido ao confinamento das cadeias num espaço médio é mais severa para cadeias pequenas, e como resultado a interface é mais ampla, e para um sistema polidisperso isto é mais vantajoso (energeticamente), pois lhe permite expulsar grandes cadeias desde a interface. Assim, na análise sobre interfaces monodispersas observaram que na presença de cadeias com baixa massa molar na interface, o incremento da tensão interfacial é baixo. Já na análise de interfaces polidispersas, a presença de cadeias de baixo peso resulta na diminuição da tensão interfacial entre os polímeros, γ_{12}.

Outros estudos que ajudam a entender mais claramente o papel das tensões interfaciais frente à preparação de diferentes superfícies de contato são apresentados na literatura, por exemplo: Thormann *et al.* (2008) desenvolveram um estudo com ajuda de um microscópio de força atômica (*Atomic Force Microscopy*, AFM) sobre as interações entre partículas de poliestireno e superfícies hidrofílicas e hidrofóbicas em solução aquosa. Os seus resultados mostraram que, além da simplicidade desse tipo de sistema, para ambas as superfícies existem diferentes interações (forças de repulsão e forças de adesão). No caso em que o poliestireno entra em contato com uma superfície hidrofílica observou-se aparição de forças de adesão secundárias às de repulsão. Uma ampla faixa de forças de repulsão é observada com freqüência entre superfícies em água e isto é atribuído à dupla camada de repulsão eletrostática. No entanto, a presença de sal leva a mudança de forças, diminuindo as de repulsão e aumentando as de adesão, dessa forma consegue-se diminuir a separação entre as duas superfícies. A aparição de eventos de adesão secundária são atribuídos à perda de moléculas de poliestireno frouxamente ligadas na superfície.

2.2.2 Fatores Cinéticos

Os fatores cinéticos de uma polimerização são também importantes na obtenção de uma nanopartícula com uma morfologia e propriedades finais definidas (CHEN *et al.* 1992). Assim, o controle dos parâmetros do processo é a principal tarefa para obter a morfologia núcleo-casca desejada. Entre esses parâmetros encontram-se: a temperatura do processo, a concentração de monômero, o tipo e a concentração de iniciador, uso de agentes modificadores de superfície, massa molar, taxa de alimentação do monômero, agitação do sistema, (HERGETH *et al.* 1989; LEE e

CHIU, 1996), entre outras condições tais como: índice de refração dos polímeros, inmiscibilidade entre os polímeros, dispersibilidade em água (SHERMAN e FORD, 2005). Nesse sentido, é interessante conhecer a influência desses parâmetros e condições na preparação desse tipo de estrutura. Dado que duas polimerizações (denominadas estágios) estão usualmente envolvidas na preparação de partículas casca-núcleo, os parâmetros de cada estágio devem ser analisados. Assim, no primeiro estágio, onde a semente é preparada, várias considerações cinéticas devem ser levadas em conta para atingir um revestimento uniforme da semente no segundo estágio. Estas considerações, segundo MITTAL (2011), devem atingir basicamente sementes com maior área superficial (pequenas e monodispersas e/ou alta concentração no sistema), serem estáveis à coagulação, serem reticuladas (para evitar a difusão do segundo monômero e dos radicais dentro delas), serem hidrofóbicas, e terem propriedades de superfície que permitam diminuir a incompatibilidade entre os dois polímeros (se esta incompatibilidade existir). Já para o segundo estágio essas considerações se focam na polimerização uniforme do segundo monômero sobre a superfície da partícula semente. Para atingir esse resultado deve-se evitar a nucleação secundária de partículas (alimentando o monômero em condições de avidez), deve-se usar um iniciador de fase aquosa que possa ancorar os radicais do segundo estágio na superfície da semente, e a temperatura do processo deve ser menor que a temperatura de transição vítrea da semente.

2.2.2.1 Preparação da semente

Uma questão importante na preparação de partículas com morfologia casca-núcleo é a preparação das sementes, assim, é desejável obter sementes ou núcleos que sejam tão monodispersas quanto possível e de tamanhos pequenos, pois isto favorecerá a obtenção de maior área superficial.

Gilbert (1995) trata da preparação de sementes indicando que a taxa de cada um dos diferentes parâmetros da polimerização pode ser uma forte função do tamanho das partículas. Nesse sentido, o autor indica a geração de alto fluxo de radicais livres através da polimerização a alta temperatura (o que também pode ser obtido com uma maior concentração de iniciador) é isto permite obter um látex mais monodisperso, o que não aconteceria no caso inverso de polimerização a baixa

temperatura. A figura 2.4 ilustra o incremento da monodispersidade com o maior fluxo de radicais.

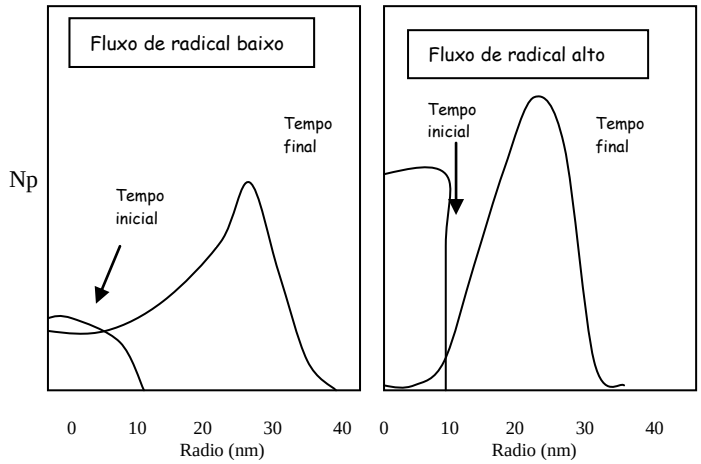

Figura 2.4 - Estreitamento da distribuição de partículas final com o fluxo de radicais mais intenso (Np: número de partículas)

Este alto fluxo de radicais livres resulta na finalização da formação de partículas (nucleação) relativamente rápida, assim, as partículas param de formar-se quando atingem tamanhos e/ou números suficientes para capturar todos os novos radicais livres que vão se formando na fase aquosa, não deixando formar novas partículas. Com a temperatura alta, este efeito, é reforçado devido a que as partículas também crescem mais rapidamente, logo há uma redução do tempo na formação de partículas de tamanho suficientemente grande em que todos os radicais gerados recentemente ingressam nas partículas pré- existentes em vez de formar novas. Assim, uma alta temperatura significa a parada da formação de partículas cedo, e assim o sistema se torna relativamente mais monodisperso ao passar o tempo se não são formadas novas partículas. Um sistema que cessa a formação de partículas cedo será mais monodisperso aos 100% da conversão do que um outro sistema no qual a formação das partículas continue até conversões mais altas.

Outra característica importante da semente, que destaca o autor, é que ela deve ser estável à nucleação secundária (formação de novas partículas no meio) e à floculação sobre uma ampla faixa de concentração de iniciador tanto quanto seja possível. Isto requer algumas inevitáveis tentativas e erros na preparação do látex. Para superar esses problemas, algumas metodologias devem ser aplicadas

considerando a influência de inibidores, tipo de surfatantes, composições monoméricas, coagulação do látex (induzida pelo incremento da força iônica, por exemplo, quando a concentração do iniciador é alta) e o controle da estabilidade coloidal (que pode ser atingida, por exemplo: adicionando ao sistema semente do mesmo tipo, ou também pequenas quantidades de co-monômero iônico).

a) Estabilidade coloidal do látex semente

Quando se trata de estabilidade, convém lembrar que todas as emulsões são inerentemente instáveis (com exceção de microemulsões formadas espontaneamente), no entanto, uma adequada estabilidade coloidal de sistemas de polimerização em emulsão podem ser alcançado pelo entendimento de três fenômenos (os quais são mais amplamente discutidos em Chern (2008)):

i) As interações eletrostáticas entre as partículas (envolvendo basicamente o conhecimento das cargas da superfície das partículas, a energia potencial de interação definida pelas forças de atração de van der Walls e forças de repulsão eletrostática entre dois partículas adjacentes).
ii) As interações estéricas entre as partículas do meio (conceito que envolve basicamente a influência da concentração de polímeros na superfície da partícula, o comprimento de cadeia do polímero à temperatura do sistema).
iii) As interações mecânicas do sistema (definidas basicamente pela força de cizalhamento usado para fornecer eficiente mistura e transferência de calor ao sistema, esta força é linearmente proporcional à gradiente de velocidade, viscosidade da fase contínua e ao quadrado do tamanho da partícula coloidal). Por exemplo, Singh e Kumar (2006) descreveram o efeito da intensidade da mistura sobre a formação de nano partículas.

Assim, em termos resumidos algumas medidas podem ser adotadas para manter a estabilidade da emulsão, por exemplo: incrementar a viscosidade do sistema, decrescer o tamanho da partícula e obter uma estreita distribuição de tamanho, melhorar a força dos filmes interfaciais (dependem da escolha de emulsificantes ou outros agentes de superfície), reduzir a interação de partículas, etc.

b) Massa Molar

A massa molar das sementes é também um fator a ser observado. Karlsson *et al.* (1999) avaliaram a influência do massa molar de três diferentes sementes de poliestireno sobre o segundo estágio da polimerização para formar copolímero de estireno, butadieno e ácido metacrílico (S/B/MAA) e sobre a morfologia final dessas partículas heterogêneas. Todas as sementes foram preparadas a 70°C, a primeira sem nenhuma modificação, a segunda teve sua massa molar diminuído devido ao uso de tetracloreto de carbono (CCl_4) como um agente de transferência de cadeia, e o terceiro quase mantendo a mesma massa molar do que o primeiro foi preparado com adição de divinil benzeno (DVB) para atingir a reticulação. A análise da morfologia e a distribuição do tamanho de partícula usando MET após tingimento com tetróxido de ósmio mostrou a dependência da morfologia da partícula tanto com a concentração da semente quanto à quantidade de MAA utilizada para o segundo estágio da polimerização. A massa molar e a semente contendo o DVB influênciaram na viscosidade da partícula interna a qual mostra diferença na taxa de polimerização e na morfologia da partícula.

Um agente de transferência de cadeia, que tem a função de diminuir a massa molar, também pode influênciar na mudança da morfologia da partícula compósita (CHEN *et al.* 1992).

c) Hidrofobicidade da semente

Manter a hidrofobicidade da partícula semente também é uma questão interessante para atingir morfologias núcleo-casca, e isto pode ser alcançado por exemplo, pelo uso de iniciador solúvel em óleo, ou fazer uma copolimerização com um monômero hidrofóbico, ambas ações dependeram da aplicação da particula final. Por outro lado, MITTAL (2011) mencionam que a formação da morfologia núcleo-casca com núcleo do tipo hidrofóbico e casca do tipo hidrofílico muitas vezes pode resultar em nucleação homogênea e não atingir a morfologia núcleo-casca. Isto pode-se dever à alta concentração do iniciador na fase aquosa. Para evitar essa nucleação homogênea podem-se usar iniciadores de fase orgânica ou adicionar surfatante durante a polimerização do segundo estágio para manter a densidade de carga de superfície e manter a concentração do surfatante abaixo da CMC (concentração micelar crítica) como mencionado por Ferguson *et al.* (2002).

d) Agentes modificadores de superfície

As características da superfície das sementes também afetam a obtenção de um tipo de morfologia. Agentes modificadores de superfície adicionados nas formulações permitem modificar de alguma maneira as propriedades da superfície das partículas, por exemplo, a presença de álcool na fase contínua da emulsão reduz a tensão superficial da partícula, aumenta as propriedades de transporte da fase contínua de espécies lipofílicas, reduz a massa molar do polímero formado inicialmente, e retarda a cinética de conversão (MCDONALD e DEVON, 2002).

No caso em que exista incompatibilidade entre os dois polímeros, esta pode ser reduzida utilizando agentes compatibilizantes na preparação da semente, assim a tensão interfacial entre eles será reduzida. Isto pode ser alcançado *in situ* pela incorporação de um macro-monômero apropriado, co-monômero, ou agente CRP (*controlled radical polymerization*) durante a síntese da semente.

Herrera *et al.* (2006) estudaram o efeito da presença de diferentes quantidades de copolímeros bloco [poliestireno-*block*-poli(metacrilato de metila)] sobre a morfologia final de partículas compósitas de poliestireno/poli(metacrilato de metila). Após a produção *in situ* do copolímero por polimerização de radical controlado (CRP, do inglês: *controlled radical polymerization*) adicionou-se um segundo monômero sobre uma semente preparada por polimerização em miniemulsão com uma quantidade de agente CRP, verificando-se, através de medidas por microscopia de transmissão de elétron (MET), que aumentando-se a quantidade de copolímero bloco a morfologia da partícula mudou desde uma morfologia hemisfério (látex sem copolímero bloco) para uma evidente morfologia núcleo-casca como resultado da diminuição da tensão interfacial entre os polímeros.

Lee e Chiu (1997) estudaram a cinética de polimerização em emulsão livre de emulsificante do estireno (Sty) sobre sementes de polimetacrilato de metila (PMMA) preparadas com reticulante (EGDM); dois resultados interessantes foram observados: a formação de uma estrutura núcleo-casca e a diminuição da taxa de reação com o incremento da densidade do reticulante nas sementes de PMMA.

Em 1998 Ishizu menciona que o processo de reticulação de microdomínios esféricos em filmes é, com frequência, um método superior para a preparação de microesferas poliméricas com morfologia núcleo-casca. Outros efeitos da reticulação do polímero semente sobre as propriedades físicas do compósito látex de PBA(EGDM)/PS foi

estudado por Lee *et al.* (2000), neste caso observaram-se três efeitos: a formação da morfologia núcleo-casca com uma distribuição de tamanho uniforme; a influência da taxa de reação com o grau de reticulação das sementes (a taxa de reação decresce com o incremento da densidade de reticulação), e a influência da concentração de iniciador e velocidade de agitação (incremento da taxa de reação devido ao incremento na concentração de iniciador ou redução da velocidade de agitação).

Sherman e Ford (2005) usaram uma semente reticulada de PS/PMMA (80/20) com diâmetro médio de 70nm para formar partículas núcleo-casca de PS/PMMA catiônico de núcleo acêntrico. O tamanho final alcançou a média de 530nm e foi conseguido através de três passos de crescimento do PMMA usando adição do monômero MMA em condições de avidez para evitar a nucleação secundária, e uma adição simples inicial de iniciador na fase aquosa para conseguir rápida geração de radicais. No entanto os autores destacaram que o incremento no diâmetro da semente leva à nucleação de partículas secundárias.

2.2.2.2 Revestimento das partículas sementes

O polímero do segundo estágio deve revestir a superfície das partículas semente, formando uma casca uniforme, continua e concêntrica. Se as condições termodinâmicas da semente para obter uma morfologia de equilíbrio núcleo–casca não se dão (ver item 2.2.1), então as condições da reação do segundo estágio devem ser cuidadosamente ajustadas para evitar ou minimizar a consolidação de fase. Segundo MITTAL (2011), algumas condições podem favorecer a formação de estruturas núcleo-casca, estas são:

- acondicionamento das propriedades de superficie das sementes (por exemplo: sementes com maior área superficial, ver item 2.2.2.1);
- a temperatura de processo deve ser menor que a Tg da semente, neste caso se o valor da Tg não é tão baixo, pode se trabalhar em condições de alimentação de avidez do segundo monômero e/ou a taxa de iniciação alta para manter tanto a concentração do monômero quanto seu baixo efeito plastificante nas partículas;
- reticular a semente para reduzir a difusão do monômero do segundo estágio e especialmente dos radicais dentro da partícula;
- aprimorar a hidrofobicidade do polímero semente;
- compatibilizar os polímeros;

- ancorar as sementes com iniciadores apropriados.

Todas estas considerações são tomadas em conta para sintetizar as partículas núcleo-casca com núcleo hidrofóbico e casca hidrofílica, porém em alguns casos isto pode terminar em uma considerável nucleação secundária em vez de formar partículas núcleo-casca, devido à alguns pontos listados previamente, tais como a alta concentração de iniciador na fase aquosa pode levar a nucleação homogênea.

Stubbs e Sundberg (2008) destacaram a importância de obter partículas com morfologia controlada. Embora a morfologia de uma partícula possa ser controlada por fatores tanto termodinâmicos quanto cinéticos, os autores mencionam que estes últimos são os que mais comumente controlam a morfologia. Assim, os autores descrevem três fatores cinéticos envolvidos no formação da morfologia durante o segundo estágio da polimerização, estes são: *i)* penetração do radical oligomérico ao interior da partícula do látex durante o segundo estágio da polimerização. *ii)* separação de fases entre a semente e as cadeias poliméricas do segundo estágio *iii)* consolidação do domínio de fase após a separação de fases. É importante notar que esses três processos dependem da difusão da cadeia polimérica. Os autores concluíram após uma cuidadosa experimentação, que se altos níveis de mobilidade do polímero são mantidos durante todo o curso da polimerização torna-se mais provável formar morfologias em equilíbrio.

a) Nucleação Secundária

Outro ponto a destacar para alcançar um revestimento uniforme é evitar a nucleação secundária no segundo estágio. Este pode ser influenciado pela solubilidade o caracter hidrofílico do monômero na adição deste no segundo estágio. Ferguson *et al.* (2002) estudaram o fenômeno de formação de partícula secundária na formação de partículas núcleo-casca a partir de acetato de vinila e estireno em um processo de polimerização em emulsão livre de emulsificante. Os autores propuseram um modelo matemático que indica que a formação de partículas secundárias pode ser suprimida através da diminuição do raio da semente, aumento do teor de sólidos e condições de alimentação de avidez. Nos resultados das simulações pode-se observar que, para aumentos no teor de sólido, o raio se incrementa e o número de novas partículas também se incrementa. Comparando as predições do modelo com tratamentos mais sofisticados os autores concluíram que o modelo contém eventos

cinéticos que são essenciais para determinar a taxa de formação de partículas, e com isto é suficiente indicar que ocorrerá ou não a formação massiva de nucleação secundária (formação de novas partículas).

2.3 Síntese de nanopartículas núcleo-casca

A polimerização em emulsão em múltiplos estágios para produzir partículas contendo múltiplas fases poliméricas é de uso geral na indústria de revestimentos, plásticos de impacto, de adesivos (LEE, 2002). Este processo é também adequado para sintetizar partículas compósitas que com freqüência melhoraram várias propriedades de aplicação comparadas ao látex de fase simples ou blendas poliméricas. Na literatura são reportados trabalhos que utilizam este tipo de polimerização e muitas delas com direta aplicação para obter partículas núcleo-casca. Por exemplo, Lee (2002) sintetizou partículas compósitas de PMMA e PS através da polimerização em emulsão semeada em múltiplos estágios livre de emulsificante. O autor realizou três polimerizações múltiplas: em dois estágios (PMMA/PS), três estágios (PMMA/PS/PMMA) e quatro estágios (PMMA/PS/PMMA/PS), e foram estudadas as morfologias das partículas obtidas em cada polimerização, observando-se os fatores tanto cinéticos quanto termodinâmicos. O autor destaca que o fator cinético é a força principal para o controle da morfologia de partículas compósitas lineares e menciona que esse controle deve-se, por exemplo, ao método de adição do monômero no sistema, à seqüência de monômero alimentado ao sistema, à taxa do monômero nos dois estágios, à hidrofilicidade dos monômeros, à tensão da superfície, à massa molar dos polímeros, à compatibilidade dos polímeros e às propriedades do iniciador. Também menciona que, segundo o resultado da fotomicrografía, a polimerização em emulsão semeada em múltiplos estágios livre de emulsificante não gerou segunda nucleação. O autor conclui destacando que a formação das partículas resultou com uma morfologia núcleo-casca e que o fator de maior influência para conseguir dita morfologia é o cinético.

Embora, este tipo de estrutura é obtido através de múltiplos estágios, tipicamente ela é sintetizada em um procedimento de dois passos (polimerização em dois estágios). Primeiro, uma semente (núcleo) insolúvel é sintetizada usando polimerização em emulsão convencional para logo ser incubada com uma segunda emulsão contendo

os monômeros e iniciadores que sintetizaram a casca. Através de um processo de fusão de gota e migração do monômero, a segunda emulsão reveste as partículas semente onde este polimeriza para formar a casca.

Numerosos métodos baseados em polimerização em emulsão têm sido utilizados para produzir partículas de núcleos sólidos revestidos com uma casca de matérial polimérico. Assim, por exemplo: Hergeth *et al.* (1989) apontaram inicialmente que, as estruturas tipo núcleo-casca são modelos ou sistemas perfeitos para investigações sobre as propriedades dos matériais de blendas e compósitos em matrizes poliméricas devido a sua distribuição regular e da geometria esférica simples apresentada. Adicionalmente, os autores assinalaram que, as partículas do tipo núcleo-casca podem ser obtidas através de métodos de polimerização "contínua" e "não-contínua". A primeira consiste em produzir partículas em regime batélada ou adicionando os monômeros a diferentes vazões de alimentação. A segunda sucede por etapas, utilizando partículas obtidas em uma etapa anterior (denominadas de sementes). Os autores elaboraram dispersões poliméricas com uma estrutura concêntrica do tipo núcleo-casca de acetato de polivinila e poliestireno (PVAc-PS e PS-PVAc), poliestireno e polimetacrilato de metila (PS-PMMA e PVAc-PMMA) via polimerização emulsão em dois estágios. O primeiro estágio consistiu em obter partículas poliméricas do primeiro monômero utilizando uma homopolimerização em emulsão livre de emulsificante a uma temperatura constante de 70ºC. Posteriormente, um segundo estágio é realizado mediante a adição de um segundo monômero sobre condições de semi-avidez em uma fase aquosa que contém o iniciador e as partículas (denominadas de sementes) obtidas na primeira etapa. Este tipo de partículas foi confirmado pela técnica de espalhamento de nêutrons de curto ângulo (SANS), e também foi utilizada a microscopia eletrônica e o espalhamento de luz convencional para a determinação do tamanho da partícula, e por último, a gravimetria para determinar conversão do monômero. Segundo os resultados obtidos, os autores recomendaram as seguintes condições para a formação da casca da nova partícula: uso de iniciador solúvel em água, adição de monômero em condições de avidez e um alto número de partículas (sementes).

Sherman e Ford (2005) produziram látex de PS/PMMA utilizando o processo de polimerização em emulsão em semi-contínuo sob condições de avidez (*starved*). O objetivo da pesquisa foi baseado na elaboração de partículas poliméricas de

poliestireno (micrométricas e monodispersas) que possuam um pequeno núcleo com um índice de refração diferente da densa camada de polimetacrilato de metila, assinalado como uma partícula com novas características morfológicas. Os autores apontaram que existem na literatura vários caminhos para a elaboração de partículas do tipo núcleo-casca para estes monômeros utilizando diferentes estratégias de alimentação; entretanto, indicaram que a estratégia de inchamento das sementes de poliestireno com grandes quantidades de metacrilato de metila não foi bem sucedida pelo que optaram por um método em regime semicontinuo sob condições de avidez. Além disso, reportaram que o uso de poliestireno puro como semente (núcleo) resulta em agregação de partículas e não na formação da casca de polimetacrilato de metila, isto foi atribuído à baixa adição e interpenetração do PMMA sobre o PS. Como tal, foi sugerida uma rápida adição de MMA para a formação das partículas núcleo-casca, mas não foi verificado experimentalmente. Os autores trabalharam com copolímeros de PS/PMMA (80/20 e 75/25) como núcleos. Para a elaboração de grandes camadas de PMMA foram utilizados núcleos com um diâmetro de partícula inicial aproximado de 70nm e recoberto com MMA utilizando etapas consecutivas de polimerização atingindo uma partícula final aproximada de 530nm. Os autores assinalaram que sementes com considerável área superficial (diâmetro de partículas grandes) podem gerar uma segunda população de partículas tornando-se ineficiente a criação das partículas nano estruturadas. Para a caracterização das partículas foram utilizadas as microscopias de varredura (MEV) e transmissão (MET) assim como o espalhamento dinâmico de luz. Através da MET foi verificado satisfatoriamente a elaboração da nano partícula do tipo núcleo e densa casca de PS-PMMA/PMMA.

Outra técnica reportada para sintetizar partículas núcleo-casca é a microemulsão, por exemplo, Aguiar *et al.* (1999) sintetizaram polímeros núcleo-casca de estireno e acrilato de butila por processo de polimerização em microemulsão em dois estágios, no entanto, o trabalho destaca-se pela otimização do processo ao ser adicionado mais monômero ao sistema mãe em processo semicontinuo para produzir um látex com alto teor de sólido (perto de 40%) mas com tamanho de partículas pequenas (< 30nm) e alta massa molar (> $2x10^6$ g/mol). Usando resultados da caracterização por várias técnicas, os autores concluíram que, através da microemulsão, e em particular devido à estratégia adotada da presença do monômero funcional, pode-se sintetizar polímeros núcleo-casca mais rígidos e duros comparados aos sintetizados

por polimerização em emulsão, melhorando assim as propriedades mecânicas destes matériais.

Outros enfoques sobre elaboração de partículas núcleo-casca são brevemente comentados a seguir. Por exemplo, Lenzi *et al.* (2004) apresentaram a polimerização de estireno simultaneamente em suspensão e em emulsão e verificaram a formação de partículas com características do tipo núcleo-casca, sendo que o núcleo foi formado na suspensão e a casca na etapa da emulsão. A análise dos resultados mostrou que as propriedades finais do polímero e o curso da polimerização dependem do momento em que a carga característica da emulsão e adicionada à polimerização em suspensão. Além disso, a morfologia da partícula do polímero e os pesos moleculares médios mudam significativamente dependendo do momento de adição da emulsão, podendo até mesmo ser obtidas curvas de distribuição de massas molares bimodais. Os autores apresentaram também um modelo matémático para a descrição do sistema, os resultados do modelo foram concordantes com os dados experimentais da conversão, pesos moleculares médios e curva de distribuição de pesos moleculares. Finalmente os autores destacam a possibilidade de realizar a polimerização simultânea de estireno em suspensão e emulsão e incorporar ao produto final características particulares de cada processo.

Tajima *et al.* (2008) apresentaram um procedimento de preparação simples de partículas com formas únicas e estruturas internas de blendas poliméricas. O método utilizado foi a precipitação de um solvente pobre sobre uma solução de polímero em THF seguindo a evaporação. Os autores observaram por microscopia de transmissão de elétrons (TEM) que partículas hemisféricas com núcleo de PI (poli-isopreno) e casca PMMA (poli metacrilato de metila) foram formadas. Concluindo que o diâmetro e forma das partículas podem ser controlados alterando a concentração da solução de polímero, além disso, ao ser a casca removida por dispersão no THF os núcleos hemisféricos permanecem e podem ser aplicados para óptica, tais como arranjos de micro lentes, ou também, eletrônicos e biotecnológicos.

2.3.1 Polimerização em emulsão em dois estágios e livre de emulsificante

Embora a polimerização em múltiplos estágios consiga obter morfologias núcleo-casca em múltiplas camadas, a polimerização em dois estágios é a que mais se tem

desenvolvido e muitos trabalhos são reportados. Por exemplo: Jönsson *et al.* (2007); Lee (1992a,b); Lee (2000); Karlson (2000); e os comentados no item anterior.

A polimerização em emulsão é uma rota muito utilizada para a preparação de latéx, porem, para muitas propostas, particularmente o uso destes látex como modelo de sistemas núcleo-casca, existe certas desvantagens nesta rota. Por exemplo: tais látex são geralmente estabilizados pela adsorção de agentes ativos de superfície usados na preparação, e a remoção deste pode levar à perda da estabilidade, dando passo a coagulação ou floculação. Mesmo em casos em que as partículas do látex podem ser efetivamente estabilizadas por grupos funcionais, os quais são uma parte integral da partícula do polímero, a remoção do agente ativo de superfície, usado na preparação, não é facilmente realizada, e com freqüência é difícil estabelecer com precisão qual agente de superfície ativa tem que ser removido (GOODWIN *et al.,* 1974). No entanto, se a energia de repulsão eletrostática entre as partículas é adequada para assegurar a estabilidade coloidal em um ambiente iônico, no qual as partículas são formadas, então é possível formar látex poliméricos em ausência de agentes ativos de superfície e controlar o tamanho de partícula ao controlar a força iônica do sistema de polimerização. Primeiras evidências destes processos livres de emulsificante foram apresentados por Dunn e Chong (1970) e Kotera et *al*. (1970), nos quais se mostraram resultados de sistemas altamente monodispersos e com ampla faixa de tamanhos, segundo as condições do processo.

Na década de 70, muitos dos conceitos aceitos previamente dos mecanismos de polimerização em emulsão foram questionados e novas evidências mostraram que látex monodispersos podem ser obtidos mesmo se a preparação é realizada abaixo da concentração micelar critica. Como foi mostrado nos trabalhos de van der Hoff (1967); Roe e Brass (1957), e Roe (1968), observa-se que o número de partículas do látex produzido varia diretamente com a concentração de agente de superfície e não ocorre descontinuidade para a concentração critica micelar. Também é bem estabelecido que agrupamentos possam ser formados sobre a superfície do látex desde as reações entre radicais e moléculas monoméricas em solução e que estas podem ser formadas para uma alta densidade de cargas de superfície suficiente para assegurar adequada estabilização no sentido coloidal.

Para o caso de preparação de partículas estruturadas através de múltiplos estágios precisa-se de sementes com adequadas características de estabilidade e distribuição de tamanho estreita para atingir morfologias finais estáveis. Nesse

sentido, os processos sem uso de agentes ativos de superfície é de atrativa importância para assegurar ditas características. Assim, a polimerização em emulsão sem emulsificantes convencionais tem recebido recentemente muita aténção, pois este tipo de polimerização é de interesse acadêmico e industrial devido às vantagens que proporciona na produção de látex monodisperso e sem surfatante removível. Segundo Song e Poehlein (1989), em tais sistemas, as partículas poliméricas são estabilizadas por: *i)* iniciadores ionizáveis, *ii)* polímeros anfifílicos ou *iii)* comonômeros hidrofílicos ou iônicos.

Alguns estudos não experimentais para entender o comportamento da cinética de polimerização livre de emulsificante e em dois estágios são apresentados na literatura, por exemplo, Song e Poehlein (1989) desenvolveram um modelo para simular a nucleação de partículas durante o primeiro estágio da polimerização em fase aquosa livre de emulsificante. O modelo inclui o mecanismo de nucleação homogênea para sistemas de monômeros mais solúveis na água e o mecanismo de nucleação micelar o qual é mais importante em sistemas de monômeros menos solúveis na água. Os autores destacam alguns pontos importantes no modelo: considerando que o comprimento de cadeia crítico é igual tanto para a nucleação micelar quanto a homogênea, este valor decresce com o tempo durante o período de nucleação devido às reações de terminação e transferência de cadeia na fase aquosa, e rapidamente no início, mas logo tende a estabilizar-se.

A seguir são descritos brevemente alguns mecanismos de polimerização deste tipo de processo.

2.3.1.1 Mecanismo de polimerização

Alguns mecanismos de nucleação de partículas têm sido propostos para estes sistemas livres de emulsificantes (SONG e POEHLEIN, 1989):

A) Nucleação homogênea proposta por Fitch (1969, 1971, 1975) no qual um crescimento oligomérico, por radicais livres, precipita desde a fase aquosa quando este alcança um comprimento de cadeia critico n^* para formar uma partícula primaria;

B) Crescimento das partículas (por aumento dos radicais livres), os quais sofrem terminação seguido pela nucleação de partícula através da coagulação dessas espécies mortas, proposto por Arai *et al.* (1979).

C) Crescimento de radicais livres os quais alcançam um tamanho e concentração para os quais eles se tornam espécies ativas e logo se tornam micelas como proposto por Van der Hoff (1967), Goodall *et al.* (1977), Cox *et al.* (1977), Chen e Piirma (1980) e Vanderhoff (1985).

Em relação a este tipo de processo de polimerização, Tanrisever *et al.* (1996) realizaram um estudo sobre a cinética de polimerização livre de emulsificante do MMA e as propriedades do látex resultante de poli(metacrilato de metila). Os parâmetros avaliados foram: temperatura de polimerização, concentração de iniciador, concentração de monômero, variação da força iônica da fase aquosa (sais: KCl, cloreto de potássio ou NaCl, cloreto de sódio) e uso de agentes reticulantes (EGDM, *ethylene glycol dimethacrylaté*). Observaram-se duas propriedades, o tamanho da partícula e a massa molar do polímero. As conclusões apresentadas foram: a taxa inicial de polimerização aumenta quando se incrementa a temperatura ou a taxa iniciador/monômero ou o conteúdo de EGDM ou com a diminuição na força iônica da fase aquosa. Os autores comentam sobre uma correlação linear razoável entre o diâmetro da partícula e a força iônica da fase aquosa, indicando dessa forma que tanto o diâmetro da partícula e a massa molar podem ser controlados facilmente pela força iônica da fase aquosa. Também é mostrado que o tamanho da partícula pode ser limitado pela redução na concentração do monômero ou pelo uso de EGDM, por outro lado a uniformidade das partículas látex se incrementa ao incrementar a temperatura ou ao diminuir a concentração do iniciador. Com o intuito de obter partículas látex funcionais com superfície limpa e com grupos carboxila na superfície de P(MMA-EA), Kang *et al.* (2005) sintetizaram primeiro partículas sementes de metacrilato de metila (MMA) e acrilato de etila (EA) via polimerização em emulsão livre de emulsificante em batélada. Os autores avaliaram o efeito dos ingredientes e condições sobre a polimerização, tamanho da partícula látex e sua distribuição. Os resultados mostraram que os monômeros polimerizaram dentro das partículas látex semente no segundo passo da polimerização por usar o método de adição da gota, e que o tamanho das particulas (Dp) aumenta com uma taxa de [N]/[C] (núcleo/casca) decrescendo desde 1:2 a 1:1,5. Também o diminuição do Dp deve-se ao incremento de MAA (ácido metacrílico) e quantidade de iniciador e o tamanho das partículas látex tornam-se uniforme com o decrescimento da quantidade de MAA e com o incremento do valor de [N]/[C].

Jönsson *et al.* (2007) elaboraram nano partículas tipo núcleo-casca a partir de partículas de poliestireno e poli(metacrilato de metila) via polimerização em emulsão livre de emulsificante em regime semicontínuo utilizando diferentes condições operacionais, tais como, controle na taxa de alimentação do estireno e do iniciador, assim como também da concentração das partículas semeadas no reator e a temperatura da reação. Foram obtidas nano partículas com diferentes estruturas (tais como, núcleo pMMA e casca PS, núcleo pMMA/PS disperso e casca PS além de núcleo pMMA/PS uniforme e casca PS) dependendo dos perfis de alimentação do estireno e iniciador assim como também, da concentração de sólidos e do tamanho médio das partículas. Foi reportado também que, para evitar o acúmulo do monômero nas partículas e que este afete a composição e a temperatura de transição vítrea do núcleo, as reações foram desenvolvidas utilizando um reator calorimétrico proporcionando informação sobre as frações instantâneas do monômero ao longo do processo.

2.3.2 Polimerização fotoiniciada

A ciência e tecnologia da polimerização fotoiniciada têm quase 50 anos de idade. Nesse tempo, com a invenção inicial da reticulação fotoinduzida e a polimerização, grandes inovações têm ocorrido em muitas indústrias como resultado direto da aplicação desta nova tecnologia, pois alem de reduzir os custos e o tempo da manufatura, os processos em geral se tornaram mais seguros para a saúde dos trabalhadores e ambientalmente mais benignos. O termo fotopolimerização é usado em forma genérica para designar a criação, usando a luz como meio, de matériais de alta massa molar a partir de matériais de mais baixa massa molar. Este processo pode ser dividido em duas grandes classes (SILVARES, 2006a): primeira classe se refere à formação de ligações cruzadas entre polímeros através de ativação fotoquímica dos grupos cromóforos (grupos funcionais) presentes nas cadeias poliméricas (*photocross-linking*); a segunda classe se refere às reações de polimerização de monômeros insaturados iniciada fotoquimicamente. Nesta última classe, as reações são iniciadas por radicais livres a partir da fotodissociação de um iniciador sensível a radiação ultravioleta ou visível. Estes dois processos apresentam grande flexibilidade em relação ao tipo de fotoiniciador empregado e, conseqüentemente produtos com distintas características finais são obtidos. Os acrilatos e metacrilatos são os mais utilizados devido a que seus polímeros

apresentam ótimas características físicas e químicas. Industrialmente estes processos são empregados para polimerização rápida de superfícies e de tintas para impressão, processo de cura (*UV curing*). Existem também aplicações na odontologia, com o uso de polímeros fotocuráveis em restaurações dentárias (DARONCH *et al.,* 2006).

2.3.2.1 Mecanismo de fotopolimerização

O mecanismo cinético de fotopolimerização por radical livre induzida fotoquimicamente de macromoléculas é apresentado sucintamente nas seguintes equações:

Produção de radicais livres

$$Iniciador \xrightarrow{h\upsilon} aE^{\bullet} \tag{2.16}$$

Iniciação das cadeias poliméricas

$$E^{\bullet} + M \xrightarrow{k_j} P_1^{\bullet} \tag{2.17}$$

Reação de propagação

$$P_1^{\bullet} + nM \xrightarrow{k_p} P_n^{\bullet} \tag{2.18}$$

Reações de terminação de macroradicais (por desproporcionamento, combinação, ou transferência de cadeia)

$$\begin{aligned} P_n^{\bullet} + P_m^{\bullet} &\xrightarrow{k_{td}} D_n + D_m \\ P_n^{\bullet} + P_m^{\bullet} &\xrightarrow{k_{tc}} D_{n+m} \\ P_n^{\bullet} + M &\xrightarrow{k_{trfm}} D_n + P_1^{\bullet} \\ P_n^{\bullet} + D_m &\xrightarrow{k_{trfp}} D_n + P_m^{\bullet} \end{aligned} \tag{2.19}$$

Nas representações das equações cinéticas, as constantes cinéticas de reação são consideradas independentes do tamanho dos radicais poliméricos. Uma revisão interessante sobre cinética de fotopolimerização de monômeros multifuncionais é apresentado por Andrzejewska (2001).

2.3.2.2 Fotoiniciadores

Os fotoiniciadores são normalmente moléculas orgânicas de baixas massas molares que absorvem radiação de comprimento de onda definido, e geram produtos altamente reativos. De acordo com Cunningham (1994), as pesquisas de interesse industrial das últimas décadas levaram ao desenvolvimento de uma grande quantidade de fotoiniciadores que absorvem radiação na faixa que inclui a radiação UV até a visível. Atualmente, para processos de polimerização por radicais livres são amplamente utilizadas dois tipos de iniciadores; do tipo I (por exemplo, a benzoína, acetofenonas, hidroalquilfenonas, S-fenil tiobenzoato, compostos halogenados, etc.), que sofre rapidamente uma clivagem da ligação (dependendo do composto) depois da absorção do fóton, e, do tipo II (alfa-keto-cumarina, antraquinona, cetonas aromáticas solúveis em água, etc.) que contem um fotosensibilizador que transfere a energia para uma segunda molécula (co-iniciador) por abstração de hidrogênio através de uma amina sinergística (ANDRZEJEWSKA, 2001).

A benzoína é um dos compostos mais pesquisados e utilizados na polimerização fotoinduzida, e cujos mecanismos de fotólise estão bastante difundidos na literatura (SILVARES, 2006a), envolvendo a excitação e reação de Norrish tipo I (mecanismo de foto-fragmentação do fotoiniciador), com a ruptura homolítica das ligações causadas diretamente pela absorção da radiação UV pela molécula do fotoiniciador. No caso da molécula de benzoína, um radical benzoíla e hidroxibenzil são formados, como ilustrado na figura 2.5.

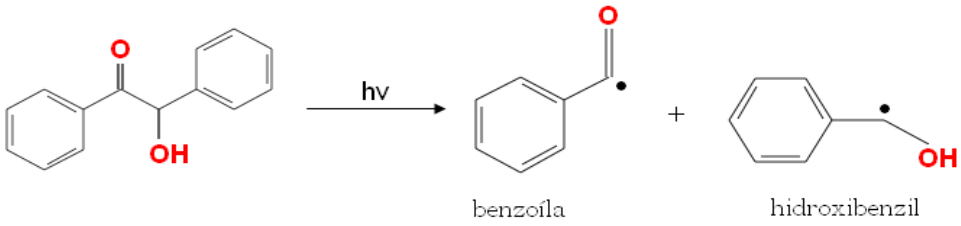

Figura 2.5 - Foto-fragmentação da benzoína

2.3.2.3 Reatores fotoquímicos, fontes de radiação UV e processos fotoquímicos

Atingir uma síntese fotoquímica em condições favoráveis requer estudos preliminares consideráveis em função a selecionar duas partes essenciais dos

aparatos fotoquímicos: o reator e a fonte de radiação UV - geometria e espectro de radiação UV emitida (Braun *et al.* 1991). Nesse sentido, brevemente serão apresentadas algumas considerações importantes no uso de reatores fotoquímicos para polimerização.

a) Reatores fotoquímicos

A configuração mais simples de um reator fotoquímico consiste na imersão da(s) fonte(s) radiante(s) em um tanque ou no interior de um tubo. Diversos tipos de fontes UV-visivel são geralmente utilizados, com diferentes espectros de emissão, potencia, geometria e dimensões. Por sua vez, os seguintes aspectos devem ser considerados na construção de reatores fotoquímicos e na sua avaliação de eficiência (BRAUN *et al.* 1991; OPPENLÄNDER, 2003):

- Escolha de matériais de construção, matérias transparentes para os comprimentos de onda utilizados e matérias refletivos necessários para minimizar ou eliminar as perdas de radiação UV.
- Determinação da geometria do reator como uma função da reação fotoquímica a ser empregada.
- Instalação, se precisar, de sistemas de controle de temperatura para as fontes de luz e/ou meio de reação e sistemas de segurança.
- Reação (mecanismos, subprodutos, conversão etc.)
- Excitação específica do(s) oxidante(s) auxiliar(es) ou do fotoiniciador (caso de fotopolimerizações);
- Operação próxima à condição de absorção total dos fótons no volume reacional para diminuir perdas de energia radiante;
- Possibilidade de rápido desenvolvimento de heterogeneidades das reações fotoquímicas no volume reacional;
- Garantia de saturação ótima de oxigênio do meio aquoso (quando isto for necessário);
- Convergência entre a especificação da fonte radiante e a geometria do reator, bem como o projeto da separação espacial entre a fonte e o meio reacional;
- Resfriamento eficiente da fonte no caso de lâmpadas de vapor de mercúrio de média e alta pressão e condições isotérmicas para lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão;

- Avaliação da não idealidade do escoamento e da emissão de fótons no volume reacional.

Neste tipo de reatores a caracterização do escoamento e do campo de irradiação fornecem informações importantes para prever o comportamento das reações químicas.

b) Fontes de radiação UV

Existem fontes de radiação UV de vários tipos. Seus espectros de emissão, suas potências e suas geometrias variam apreciavelmente. Para uma aplicação fotoquímica dada, existem muitas fontes adequadas, tomando em conta a absorção, espectro dos reagentes, seu estado físico, sua concentração e a massa total do reagente a ser convertido. Quatro tipos de fontes de radiação UV são definidos por seu principio de operação: lâmpadas de arco, lâmpadas incandescentes, tubos e lâmpadas fluorescentes, e lasers. Os dois fatores importantes para a seleção das fontes de radiação UV são: a potência e a distribuição espectral de emissão de radiação UV. A distribuição espectral deve ser compatível com a absorção e espectro de ação do reagente (BRAUN *et al.* 1991).

<u>Lâmpadas de arco de mercúrio (Hg)</u>

As lâmpadas de vapor de mercúrio, mais comumente utilizadas nos processos fotoquímicos, geram radiação de alta intensidade pela passagem de corrente elétrica através de um arco tubo ("*arc tube*") de quartzo que contém mercúrio de alta pureza em quantidade definida. Ao se passar uma corrente elétrica pelo circuito de alimentação da lâmpada, uma diferença de potencial entre os eletrodos da lâmpada é gerada. Esta diferencia de potencial (voltagem) faz com que o mercúrio se vaporize causando uma diminuição da resistência elétrica. A baixa resistência induz a descarga elétrica entre os eletrodos da lâmpada, desta forma os átomos de mercúrio atingem seu estado excitado e emitem radiação ao retornarem ao estado fundamental. Três tipos principais de lâmpadas de arco de mercúrio existem: de baixa, média e de alta pressão. As lâmpadas de baixa pressão emitem radiação monocromática em 253,7 nm e operam próximos à temperatura ambiente. Por outro lado, as lâmpadas de média e alta pressão operam entre 1 até 100 atm. Os espectros de emissão nestas lâmpadas exibem um número de linhas de forte

intensidade na região UV-visível. Como referência as principais linhas de emissão geradas pelo fenômeno de desativação dos átomos excitados de mercúrio são apresentadas na tabela 2.1: (BRAUN *et al.*, 1991).

Tabela 2.1 - Linhas de emissão de mercúrio e domínios de espectro útil das lâmpadas de arco de mercúrio (Hg)

λ [nm]	Pressão de Mercúrio [mmHg]	Tipo de lâmpada
184,9		Baixa pressão
192,2	$\sim 10^{-3} - 10$	
253,7		Media pressão
265,2		
265,4		
280,4		
296,7		
302,1	$\sim 10^{3}$	
312,6		
313,1		
334,1		
365,0		Alta pressão
366,3		
404,6		
407,8	$\sim 8 \times 10^{4}$	
435,8		
546,1		
577,0		
579,1		

Fonte: **BRAUN *et al.* 1991**

Espectrorradiometria:

Embora, os modelos calculados para a distribuição da radiação UV têm contribuído para o melhoramento da eficiência de reatores fotoquímicos, para atingir a síntese a escala industrial, muitos fatores devem ser considerados, tais como as propriedades físicas dos reagentes e produtos, a influência dos parâmetros da reação, e o tamanho da instalação. Com freqüência as limitações resultantes são difíceis de encarar completamente, e eles têm mais influência sobre o desenho do reator do que os problemas na distribuição da radiação UV. Assim os fotoreatores de imersão (como o usado no desenvolvimento de algumas etapas do presente trabalho) usados na síntese industrial são, com freqüência, melhorados segundo a forma empírica. Consideráveis esforços estão sendo desenvolvidos para resolver os problemas de deposição de produtos secundários sobre as paredes do reator. Este problema ainda não pode ser resolvido de forma satisfatória para reatores de imersão convencional, pois é especialmente difícil manter a forte turbulência para

prever ou retardar a formação de depósitos. Uma possibilidade para incrementar a turbulência desejada consiste em usar reatores anulares de fluxo continuo (BRAUN *et al.*, 1991).

Nesse sentido, observando a radiometria como a ciência que envolve as medidas da energia de radição eletromagnética, será considerada neste trabalho como uma ferramenta que permitirá medir a energia total irradiada pela fonte de luz, a qual é usualmente avaliada pela resposta de um detector que tem uma sensibilidade espectral bem definida (BRAUN *et al.*, 1991). A energia radiante e potência radiante são medidas em Joule e Watt, respectivamente.

c) Processos fotoquímicos

Uma reação fotoquímica requer a absorção, por uma molécula, de radiação eletromagnética de comprimento de onda apropriado. Um estado eletrônico excitado da molécula é então criado e pode sofrer, a seguir, uma transformação química direta em um produto estável, ou tornar-se um composto químico intermediário capaz de iniciar uma reação térmica (por exemplo, os fotoiniciadores). Alternativamente, tal estado pode simplesmente dissipar sua energia de excitação sem mudança química, isto é, passar pelo processo fotofísico de inativação (BRAUN *et al.*, 1991).

A radiação eletromagnética define-se como a quantidade de energia que um fóton carrega é dada pela equação de Planck:

$$E = h\upsilon = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\upsilon} \quad [J.foton^{-1}] \qquad (2.20)$$

Onde:

h = Constante de Planck ($6{,}6256 \times 10^{-34}$ J·s·fóton)

c = Velocidade da luz ($2{,}9979 \cdot 10^{8}$ m·s^{-1})

λ = Comprimento de onda da radiação (m)

υ = Freqüência da radiação (s^{-1})

$\bar{\upsilon}$ = Número de onda correspondente (m^{-1})

A radiação ultravioleta é geralmente definida como a radiação eletromagnética de comprimento de onda entre 4 e 400 nm, o domínio espectral que abrange o intervalo

entre as regiões dos raios X e do visível (PARSONS, 2004). O domínio de comprimento de onda usualmente utilizados em fotoquímica está no intervalo entre 200 nm e 700 nm (ultravioleta e visível), correspondendo a energias entre aproximadamente 600 kJ·einstein^{-1} e 170 kJ·einstein^{-1}.

A lei de Grotthus-Draper, primeira lei da fotoquímica, afirma que somente a luz que é absorvida por uma molécula pode ser efetiva em produzir uma transformação fotoquímica em tal molécula (PARSONS, 2004). Os aspectos quantitativos da absorção da luz em uma solução por um constituinte particular são expressos pela Lei de Beer-Lambert, que declara que a fração da luz absorvida pelo sistema não depende da energia radiante espectral incidente, P_λ^o (Einstein·s^{-1}, ou W·nm^{-1}), e a quantidade de luz absorvida é proporcional ao número de moléculas constituintes absorvendo a radiação. A lei se expressa pela seguinte equação:

$$P_\lambda = P_\lambda^0 \times 10^{-(\alpha_\lambda + \varepsilon_\lambda . C)l} \qquad (2.21)$$

Onde:

P_λ = Energia radiante espectral transmitida (einstein·s^{-1})

P_λ^o = Energia radiante espectral incidente (einstein·s^{-1})

C = Concentração do constituinte de interesse na solução irradiada (mol·L^{-1})

l = Caminho ótico de irradiação (m, usualmente cm)

α_λ = Coeficiente de aténuação do meio (m^{-1})

ε_λ = Coeficiente de absorção molar (m^2·mol^{-1}, usualmente M^{-1}·cm^{-1}) do constituinte neste meio

Rendimento quântico

O rendimento quântico é um dos mais importantes parâmetros na avaliação da eficiência de um processo fotoquímico. Há vários tipos distintos de rendimento quântico usados em fotoquímica, tais como o rendimento quântico primário (φ), o rendimento quântico do produto (Φ), o rendimento quântico de fluorescência, de decomposição, de rearranjo, etc. Assim também existem diversos fatores que afetam este rendimento quântico. Devido a que o rendimento quântico da reação é função do comprimento de onda definido para a radiação monocromática, e assume a absorção monofotônica, ele pode depender do comprimento de onda, do pH, da

concentração do reagente, da temperatura, do solvente e da concentração de oxigênio dissolvido. Este rendimento quântico determina a quantidade de energia radiante que é necessária para transformar uma dada quantidade de reagente, para calcular seu valor em uma reação, deve-se conhecer o número de fótons absorvidos durante a reação e, conseqüentemente, a taxa de incidência de fótons. A actinometria permite determinar a taxa de incidência de fótons para um sistema de geometria específica e em um domínio espectral bem definido. Essa medida é facilmente feita quando a luz incidente é monocromática (BRAUN *et al.* 1991). Assim, a actinometria é normalmente realizada em um sistema ótico com um monocromador, ou com filtros de interferência apropriados que podem isolar bandas muito estreitas da emissão espectral de uma fonte radiante policromática.

Actinometria

A actinometria química é uma medida simples da taxa de incidência de fótons em um reator fotoquímico de geometria específica e para um domínio espectral luminoso bem definido (BRAUN et al., 1991). Teoricamente, qualquer substância que sofre transformação fotoquímica a partir de irradiação e cujo rendimento quântico Φ é conhecido pode ser usada como actinômetro. Para uso mais amplo, contudo, um bom actinômetro deve ser uma substância capaz de passar por transformação fotoquímica com um rendimento quântico que é relativamente insensível a mudanças no comprimento de onda, na taxa de radiação (sem reações multifotônicas) e variação na temperatura. Essas qualidades devem se manter no mais amplo intervalo espectral possível. As análises químicas da conversão fotoquímica devem ser simples e precisas. É preferível que o coeficiente de absorção molar seja grande de modo a obter boa sensibilidade (e boa resolução das curvas de conversão).

O método mais comumente utilizado envolve a actinometria química, que é baseada no comportamento de uma substância de referência (actinômetro químico) cujo rendimento quântico é conhecido. Na prática, nenhum actinômetro químico é útil em toda a região espectral do ultravioleta até o infravermelho. Além disso, pelo fato de que o rendimento quântico de uma reação fotoquímica freqüentemente varia bastante com o comprimento de onda, o espectro de ação da substância actinométrica deve ser conhecido [$\Phi = f(\lambda)$]. A actinometría demanda a

determinação experimental do número de moléculas de actinômetro (Δn_{AC}) que reagiram durante um período de irradiação (Δt). O número de fótons $(\Delta n_{AC,\lambda})$ de comprimento de onda (λ) absorvidos durante o mesmo período é então calculado usando $N_{AC,\lambda}$ e o rendimento quântico (Φ) do actinômetro no mesmo comprimento de onda. Esta relação é definida pela seguinte equação:

$$\frac{\Delta n_{AC,\lambda}}{\Delta t} = \frac{N_{AC,\lambda}}{\Delta t} \times \Phi_{AC,\lambda} \qquad (2.22)$$

a taxa de incidência de fótons pode ser calculada de $\left(\frac{N_{AC,\lambda}}{\Delta t}\right)$. A possibilidade da obtenção direta da taxa de incidência de fótons é a vantagem principal da actinometria química.

Se a reação fotoquímica do actinômetro (AC) é uma reação simples do tipo $AC \rightarrow B$, e se AC é a única substância que absorve no comprimento de onda da radiação λ, então a aplicação da lei de Beer-Lambert resulta em:

$$P_{AC,\lambda} = P_{0,\lambda} \times (1 - 10^{-A_{AC,\lambda}}) \qquad (2.23)$$

Onde:

$P_{0,\lambda}$ = Taxa de fótons incidentes de comprimento de onda λ (fóton·s^{-1} ou einstein·s^{-1})

$P_{AC,\lambda}$ = Taxa de absorção de fótons pelo actinômetro no comprimento de onda λ (fóton·s^{-1} ou einstein·s^{-1})

$A_{AC,\lambda}$ = Absorbância da solução actinométrica de comprimento de onda λ

A taxa de incidência de fótons, $P_{0,\lambda}$, pode ser calculada com a eq. 2.23 a partir de $P_{AC,\lambda}$ e $A_{AC,\lambda}$ se a reflexão e refração da luz puderem ser desprezadas.

O caso mais simples ocorre quando a absorbância $A_{AC,\lambda}$ é maior do que 2 durante todo o período de irradiação, então a quantidade de radiação absorvida é maior que 99% da radiação recebida, correspondendo a total absorção de radiação pela solução actinométrica (no comprimento de onda λ). A expressão simplifica-se a:

$$P_{AC,\lambda} = P_{0,\lambda} \qquad (2.24)$$

Experimentalmente, o número de moléculas, Δn_{AC}, convertidas durante o período de irradiação, Δt, é determinado. O correspondente número de fótons absorvidos é

calculado usando a relação (2.22); então, a taxa de absorção de fótons pelo actinômetro é:

$$P_{AC,\lambda} = \frac{N_{AC,\lambda}}{\Delta t} \quad [\, fotons \times s^{-1}] \qquad (2.25)$$

Combinando as equações (2.23), (2.24) e (2.25) obtém-se a taxa de incidência de fótons $P_{0,\lambda}$.

$$P_{0,\lambda} = \frac{N_{AC,\lambda}}{\Phi_{AC,\lambda} \cdot \Delta t} \quad [\, fotons \times s^{-1}] \qquad (2.26)$$

A concentração do actinômetro não deve ser alta (para evitar a absorção da radiação em uma distância muito curta) e boa agitação da solução actinométrica deve ser sempre provida a fim de homogenizar o sistema e ter a mesma concentração em toda a solução.

Por outro lado, a escolha de um actinometro vai depender de determinadas aplicações. Por exemplo: O actinômetro mais comumente utilizado, ferrioxalato de potássio, é simples de usar e sensíveis sobre uma ampla gama de comprimentos de onda (254 nm e 500 nm). Outros actinometros incluem leucocianeto de verde malaquita, vanadato (V) de ferro (III) e oxalato ácido monocloroacético, porém todos esses sofrem reações na ausência de luz. Isso é indesejável, uma vez que terá de ser corrigido. Os actinômetros orgânicos como butirofenona ou piperyleno são analisados por cromatografia gasosa. Existem actinômetros mais específicos em termos de gama de comprimentos de onda na qual rendimentos quânticos foram determinados, tais como: sal de Reinecke que reage na região do UV-próximo, embora seja termicamente instável (CALVERT e PITTS, 1966; TAYLOR, 1971; RABEK, 1982). O oxalato de Uranilo tem sido muito utilizado, mas é muito tóxico e difícil de analisar.

<u>Efeitos do escoamento nos sistemas fotoquímicos</u>

Os sistemas fotoquímicos geralmente possuem duas características principais que determinam a sua eficiência e as condições de operação: o escoamento e a fonte de irradiação. O escoamento, em sistemas contínuos, pode ser caracterizado através da determinação experimental da distribuição de tempos de residência (DTR) e a sua modelagem pode indicar a qualidade da mistura em seu interior. É importante

ressaltar que a DTR é afetada pela vazão de escoamento, pela geometria e volume interno do sistema, pelo solvente utilizado, dentre outros aspectos. A fonte de irradiação, por outro lado, nem sempre é tão facilmente caracterizada e modelada. A actinometria permite determinar experimentalmente a potência irradiada pela mesma, mas não leva em consideração o efeito do escoamento, de possíveis gradientes de concentração ou o fato de que o campo de radiação não é homogênea, também está sujeita a uma distribuição do fluxo de radiação. Os balanços de massa e o balanço fotónico interagem em todo o sistema de tal forma que devem ser avaliados de maneira acoplada.

2.3.2.4 Vantagens da técnica fotoquímica na obtenção de partículas núcleo-casca

O uso desta técnica permitirá uma ampla variedade de vantagens em relação a outros processos de polimerização, como por exemplo, a formulação livre de solventes orgânicos, a escolha de temperatura independente da velocidade de reação obtendo altas taxas de conversão, reduzida produção de agentes contaminantes além de utilizar pouca energia (em relação à energia usada por caldeiras). Estas vantagens apontam um rápido crescimento na síntese de partículas poliméricas em escala ‘nano’ visando a elaboração de partículas com diversos tipos de monômeros segundo seja a aplicação desejada. A necessidade de elaborar partículas nanoestruturadas com superfícies modificadas e funcionais fizeram que esta nova técnica fosse encaminhada à obtenção de nanopartículas tipo núcleo-casca.

No final da década dos noventa Guo *et al.* (1999) sintetizaram sobre a superfície de partículas de poliestireno uma camada de poli-ácido acrílico no modo de “escamas” (*brushes*) mediante a técnica de fotopolimerização em emulsão. Para isto, as superfícies das partículas de poliestireno, elaboradas a partir de uma polimerização em emulsão convencional, foram recobertas com a adição lenta de um fotoiniciador sintetizado pelo próprio grupo de pesquisa (2-[*p*-(2-hidroxy-2-metilpropiophenone)]-EGMA2, em seguida e após da lavagem do látex, foi adicionado o acido acrílico. A fotopolimerização foi conduzida pelo uso da radiação UV/vis à temperatura de 25 ºC. Os autores indicaram que a síntese de poli(ácido acrílico) foi afixada na superfície do

poliestireno obtendo partículas com uma morfologia bem definida e uma moda estreita em relação a sua distribuição.

Na última década, as pesquisas utilizando a técnica de fotopolimerização em emulsão foram relativamente incrementadas, citando, por exemplo, Shim *et al.* (2003) elaboraram partículas de PMMA sintetizando um fotoiniciador do tipo *iniferter* (iniciador e agente de transferência de radicais) em um processo de polimerização via RAFT na ausência de surfatante e iniciador convencional e a temperaturas de reação entre 60ºC e 80ºC. Os resultados reportaram partículas poliméricas com tamanhos médios aproximados entre 300–400nm e com índice de polidispersidade entre 1.21 e 1.43, também, foi registrado um aumento significativo na temperatura de transição vítrea (T_g) de 105ºC a 126.6ºC como conseqüência do *iniferter* usado modificando a estereoregularidade do PMMA.

Silvares *et al.* (2006a) pesquisaram a produção de um pré-polímero com uma distribuição de massa molar estreita a partir de uma reação de polimerização de radicais livres em regime batélada do MMA fotoiniciado com benzoína. A concentração inicial deste fotoiniciador e a vazão de circulação são parâmetros chaves na produção deste pré-polímero constituído por uma mistura de MMA contendo de 5-20% de PMMA. Estas informações foram adquiridas baseando-se num projeto experimental estatístico e um modelo polinomial apresentado como valiosa ferramenta para visualizar os efeitos destes parâmetros e otimizar as variáveis de resposta.

No mesmo ano, LU *et al.* (2008) sintetizaram satisfatoriamente nanopartículas formadas com um núcleo de poliestireno recoberta de uma casca de poli(n-iso propilacrilamida, PNIPAM) utilizando uma nova técnica de fotopolimerização em emulsão. Os autores utilizaram técnicas como Cryo-TEM (microscopia eletrônica de transmissão criogênica) para a análise morfológica e o espalhamento dinâmico de luz (DLS) como analisador do tamanho médio assim como também a termo-sensitividade da casca das nanopartículas. Os resultados indicaram que, a casca encontra-se completamente afixado sobre a superfície do núcleo e que não existiu evidencias de agregação nas partículas durante a síntese. Além disso, os autores assinalaram que utilizando este método obteve-se um recobrimento homogêneo da casca sobre o núcleo.

Schrinner *et al.* (2008) produziram partículas de poliestireno com estabilização “eletroestérica” (eletrostática e estérica) a partir de uma incorporação sobre sua

superfície de uma fina camada de fotoiniciador HMEM (composto sintetizado por iniciador Irgacure 2959 e hidrocloreto de ácido metacrílico) e ácido acrílico. A obtenção desta partícula com morfologia de superfície modificada (PS-co-HMEM-PAA) foi realizada em um novo fotorreator visando uma produção a grande escala.

Balta *et al.* (2008) estudaram a produção de PMMA utilizando a incorporação química da tioxantona na beta-ciclodextrina como fotoiniciador assinalando sua vantagem de eficiência sobre fotoiniciadores do tipo benzofenonas.

Nesta breve revisão bibliográfica, poucas publicações foram encontradas em relação a sistemas de fotopolimerização em emulsão que envolva a formação de partículas nanoestruturada do tipo “núcleo-casca” de poliestireno e polimetacrilato de metila. Este fato representa uma motivação a mais para o estudo da viabilidade desta tecnologia na aplicação da fotopolimerização em emulsão.

2.4 Caracterização de nano partículas núcleo-casca

Existem várias técnicas que permitem a caracterização das partículas núcleo-casca, a sua escolha dependerá se a partícula vai ser caracterizada em relação à forma, estrutura e/ou superfície. A caracterização da morfologia, na qual a determinação da forma e a composição da superfície da partícula e do seu interior, são importantes, são utilizadas técnicas de microscopia diretas, tais como: microscopia eletrônica de transmissão (TEM*, Transmission Electron Microscopy*), microscopia de força atômica (AFM, *Atomic Force Microscopy*) e microscopia eletrônica de varredura (SEM, *Scanning Electronic Microscopy*). Outras caracterizações também podem ser realizadas, tais como: medidas do diâmetro médio e a distribuição de tamanho de partículas utilizando técnicas de espalhamento de luz dinâmica; as propriedades térmicas da partícula formada podem ser avaliadas por DSC (*Differential Scanning Calorimetry*); as massas molares e a distribuição das mesmas podem ser medidas através de HPLC, GPC e/ou MALDI TOF. Caracterizações que envolvem superfícies e interfaces também podem ser realizada. Em Stamm (2008) se mencionam e se descrevem diversas técnicas, por exemplo: ângulo de contato, espectroscopia fotoeletrónica de raios X, microscopia óptica, medidas eletro cinéticas, potencial Zeta, espectroscopia Raman e NIR, gota pendente, análise de reação nuclear, espectroscopia de massa, ressonância magnética nuclear, fluorescência de esfriamento etc. Em termos gerais pode-se mencionar a existência de técnicas

microscópicas, espectroscópicas, termodinâmicas e hidrodinâmicas que permitem caracterizar tanto a partícula em se mesma quanto ao processo de síntese desta.

Na literatura encontram-se diversas técnicas utilizadas para caracterizar diferentes propriedas das partículas poliméricas, muitas com o intuito de revelar diversos comportamentos das particulas em relação à forma de preparação e às receitas utilizadas (VIJAYENDRAN *et al.*, 1981; BROUWER e ZSOM, 1987; BROUWER, 1989). Outras são estudadas com o intuito de avaliar a formação de morfologias (MEYER, 1992; TANRISEVER *et al.* 1996, JANDT, 1998; FELDMAN *et al.* 1999; SCHNEIDER e HERRMANN, 2001; e HODGES, 2002, BOGNER *et al.* 2005, 2007) e outras propriedades como tamanho de partícula, distribuição de tamanho e potencial zeta (KANG *et al.,* 2005), fenômenos térmicos (FEIJOO *et al.* 1986; LEE, 2000, SONG e LIAO, 2004), massa molar (TRATHNIGG, 1995; JACKSON *et al.,* 1996; TANRISEVER *et al.* 1996; NASONGKHLA e WOOTTHIKANOKKHAN, 2002; Jönsson *et al.* 2007) também são avaliadas.

Alguns trabalhos interessantes a ser mencionados são por exemplo: Lee (2000) que comparou através de efeitos térmicos a morfologia das partículas via microscopia eletrônica de transmissão e propriedades físicas, tais como, tensão interfacial, esforço e viscosidade de blendas constituídas por PMMA-PS. Foram avaliados três tipos de blendas: a primeira, elaborada a partir de blendas comerciais de PMMA e PS, uma segunda constituída a partir de partículas dispersas (látex) do tipo núcleo-casca PMMA-PS via polimerização em emulsão livre de emulsificante, e uma terceira que foi formada pela mistura das duas blendas anteriores. De acordo com aquele autor, um aumento da tensão superficial entre os componentes da blenda produz uma imiscibilidade e uma baixa estabilidade na qualidade do produto promovendo o efeito de coalescência. Os resultados obtidos a partir da segunda blenda distinguem uma clara interpenetração e uma melhor qualidade miscível entre os componentes apresentando-se como uma estrutura co-continua em relação a outras blendas. Isto foi apontado como semelhante a um agente compatibilizante. Adicionalmente foi registrado um incremento da tensão elástica e da viscosidade nos primeiros minutos (90 minutos) e depois um decréscimo ao incrementar o “tempo de cozimento térmico” (*thermal annealing*).

Já em 2006, Gaillard e colaboradores estudaram este tipo de estruturas em sistemas acrílico-acrílico pela combinação de métodos de preparação das partículas com

técnicas de microscopia eletrônica, tais como, de transmissão (MET), de transmissão por varredura em campo escuro (*dark-field scanning transmission*) e de varredura por baixo voltagem (*low-voltage scanning*). A justificativa deste trabalho se baseia na necessidade de encontrar métodos de caracterização que permitam identificar diferentes tipos de morfologia e tamanho das partículas como conseqüência do incremento na elaboração de complexas estruturas poliméricas, tais como, do tipo núcleo-casca e partículas de alta qualidade com fins específicos. Os autores comentam uma série de técnicas para caracterização da morfologia das partículas, ressaltando as técnicas de microscopia eletrônica como recentemente utilizadas. A complexidade estrutural das partículas faz que estas técnicas apresentem algumas dificuldades, sobretudo, o baixo contraste exibido entre as fases e a tendência de sofrer danos pela radiação incidente. O uso de contrastes (tingimento das fases) e técnicas de baixa voltagem são utilizados como alternativas frente a essas dificuldades.

Em soma a caracterização da morfologia das partículas núcleo-casca basicamente é realizada através da microscopia eletrônica de transmissão (MET), pois através desta técnica uma imagem direta da partícula pode ser obtida. No entanto, a qualidade dos resultados obtidos por MET é resultado direto dos métodos de preparação das amostras e do nível de habilidade do operador, o qual é fundamentalmente requerido para esta técnica (MITTAL, 2011). As imagens obtidas pelo MET apresentam algumas dificuldades devido à formação de filmes durante a preparação da amostra de látex de baixo valor de T_g, o fraco contraste entre as diferentes fases e/ou entre as partículas e o fundo, e sua pobre resistência ao feixe de elétrons, no caso específico de PMMA, causando a deformação da partícula polimérica durante a análise. Muitas análises de polímeros são realizadas com uma voltagem de 80 ou 100 kV, embora alguns polímeros, como os acrílicos, são mais susceptíveis aos danos por radiação (TANRISEVER *et al.*, 1996). O uso de coloração química dos polímeros tem a vantagem de endurecer muitos tipos de polímeros, isto pode facilitar a preparação da amostra e sua observação (KANG *et al.*, 2005, CHEN *et al.*, 1992). A incorporação e seccionamento são métodos para preparação de amostras que permitem cortá-las suficientemente finas para incrementar a resolução de observação no microscópio (KARLSSON e SCHADE, 2005). A técnica incorpora o látex seco em uma resina tipo epóxi que é curada a temperatura definida dependendo do tipo de resina logo esta blenda formada de

resina e polímero é cortada com microtomo para obter secções na faixa de 50 a 100 nm. Alguns trabalhos que reportam esta técnica são: Lee e Rudin (1992), Lee (2002), Jönsson *et al.* (2007). No entanto, na procura de melhores contrastes nas imagens obtidas pelo MET para diferentes estruturas poliméricas algumas interessantes propostas são encontradas na literatura por exemplo: Bogner *et al.* (2005, 2007). No capítulo 3 serão apresentadas e detalhadas as diferentes técnicas analíticas utilizadas na caracterização das partículas sintetizadas neste trabalho.

A maneira informativa no Apêndice A é apresenta-se uma breve introdução de conceitos sobre algumas propriedades de matériais poliméricos com a descrição das respectivas técnicas analíticas usadas para sua caracterização.

2.5 Monitoramento do processo de polimerização

A necessidade de monitorar de forma rápida e precisa a composição de sistemas de reações de polimerização tem se tornado uma seria preocupação industrial, pois, as análises convencionais são demoradas e não são facilmente adaptáveis a medidas em tempo real e em linha (*on-line)*. O monitoramento de uma reação de polimerização em emulsão tem sido o foco de um amplo campo de pesquisas onde diferentes enfoques bem sucedidos são descritos. Várias técnicas operacionais sobre monitoramento *on-line* em reatores de polimerização em emulsão foram propostas, tais como, cromatografia gasosa (GUYOT et. al., 1981), calorimetria (URRETABIZKAIA et. al., 1993, SAENZ DE BURUAGA et. al., 1996), densimetria (CANEGALLO et. al. 1993), ultrassom (CANEGALLO et. al. 1995) e estimadores de estado (LEIZA et. al., 1993). Estas e outras técnicas como viscosimetria, cromatografia por permeação em gel, turbidimetria e difração dinâmica de luz, foram também discutidas nas revisões de Chien e Penlidis (1990) e Kammona *et al.* (1999).

Atualmente, o uso de sensores que permitem o monitoramento em linha (*in-line*) vem sendo estudados e aplicados em diversos laboratórios, plantas pilotos e recintos industriais com a finalidade de monitorar e controlar em linha o processo, garantindo a qualidade dos produtos em reatores industriais, minimizando assim, as técnicas tradicionais de laboratório, que demandam tempo para a obtenção de informações e atrasam o processo na tomada de decisões. Entretanto, essa

informação adquirida em linha (através de instrumentos de resposta específica, chamados em inglês de *hard sensors)* não representa uma medida direta na variável em análise, requerendo, portanto, procedimentos matemáticos e estatísticos sobre os fenômenos físicos e químicos do processo (denominado em inglês de *soft sensors*).

A combinação método-instrumento é essencial para a aplicação de monitoramento em reações de polimerização em emulsão. No entanto, a espectroscopia vibracional prove abundancia de informação química, e os espectros são rapidamente adquiridos. Devido a essa abundancia de informação química, a concentração de espécies individuais pode ser determinada mesmo em sistemas complexos, fazendo uso de uma calibração multivariada e técnicas de análise. O uso dos métodos espectroscópicos em análise quantitativa geralmente está associado ao uso de ferramentas quimiométricas. Modelos de calibração por PLS (*Partial Least-Square Regression* - regressão por mínimos quadrados parciais) são os mais utilizados e estão intimamente relacionados a outros modelos de calibração multivariada tais como o CLS (*Classical Least-Squares*– regressão clássica pelos mínimos quadrados), o ILS (*Inverse Least-Square*–regressão pelo inverso dos mínimos quadrados) e o PCR (*Principa lComponent Regression* – regressão por análise de componentes principais). Em sistemas químicos a concentração de uma ou mais espécies pode ser estimada a partir da medida das propriedades deste sistema, tal como a absorção de radiação eletromagnética que apresenta uma relação linear entre o espectro e a concentração da amostra, conhecida como Lei de Beer-Lambert, que matématicamente pode ser descrita como:

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda bC \qquad (2.27)$$

onde A_λ corresponde ao valor da absorbância em um número de onda específico, ε_λ corresponde à absortividade molar do matérial nesse número de onda, b é o caminho óptico e C a concentração da amostra.

Entre estes enfoques, as técnicas espectroscópicas foram apontadas como muito promissoras, e foram confirmadas com alguns recentes resultados descritos na literatura como Chicoma *et al.* (2011), Gao *et al.* (2009), Gou *et al.* (2008), Santos *et*

al. (2005), Reis *et al.* (2004), entre outros. As vantagens destas técnicas espectroscópicas, mais especificamente NIR (*Near InfraRed*) e Raman, são: sua fácil manipulação, as medidas rápidas e suas múltiplas aplicações. Com elas podem-se estimar propriedades e caracterizar médios de reação, e para isso um modelo de calibração é requerido com o objetivo de correlacionar as medidas espectroscópicas (é dizer, espectros) com a propriedade (ou as propriedades) de interesse. Assim, ajustar um modelo de calibração representativo para o processo é a chave para um bem sucedido monitoramento espectroscópico, o qual em geral é atingido por usar amostras (espectro) que representam tentativamente todas as variações de um processo. Em termos de reações de polimerização em emulsão, o modelo ajustado é um desafio devido ao meio multifase (é dizer partículas poliméricas dispersadas no meio), pois elas afetam o espectro. Adicionalmente, existem processos variáveis tais como temperatura que também afetam o espectro e devem de ser tomados em consideração.

Além dos autores mencionados no paragrafo anterior outros também podem ser mencionado em relação a uso de espectroscopia NIR para monitoramento de processos de polimerização em emulsão, este são os trabalhos de LI, 2006, 2008, 2009; REIS *et al.,* 2003a; já para o caso da espectroscopia Raman alguns trabalhos são apresentados por GULARI *et al.* 1984; WANG *et al.*, 1992, 1993; BAUER *et al.* 2000. Enquanto ao estudo dos modelos de calibração elaborados com a informação espectral tanto de NIR e Raman, em algumas aplicações, podem-se refêrenciar os trabalhos de FÜLÖP e HANCSÓK, 2008; BAUER *et al.* 2000; Van den BRINK *et al.* 2002; REIS *et al*. 2003a.

No capítulo 3 são apresentados com mais detalhes as técnicas cromatográficas e espectroscópicas utilizadas no monitoramento do processo de polimerização desenvolvido neste trabalho, assim também os modelos de calibração que podem ser elaborados com a informação espectral obtidas nas técnicas espectroscopicas. No apêndice B apresentam-se uma revisão literária mais geral sobre o tema de monitoramento.