APÊNDICES

***Apêndice A**:* Breve introdução de algumas propriedades de materiais poliméricos e as técnicas analíticas utilizadas para sua caracterização.

A1. Tamanho de partícula e distribuição de tamanho

A propriedade principal do látex resultante de uma polimerização em emulsão é o tamanho das partículas. Porém, as partículas do látex não são estritamente monodispersas, pois nem todas têm tamanhos idênticos, portanto é importante avaliar sua distribuição (PSD, *Particle Size Distribution*) e a polidispersidade da distribuição além do seu tamanho médio. A partir das medidas do tamanho médio das partículas, da PSD completa e do tempo de evolução dessas quantidades, pode-se obter informação mecanística acerca de ambos os mecanismos de nucleação e processo de crescimento, pois esses fenômenos afetam a PSD. Além disso, as propriedades físicas de um látex são dependentes do PSD, por exemplo, as propriedades reológicas do látex são forte função do PSD (propriedades tais como: brilho de um produto final seco de uma emulsão de pintura polimérica). Outra propriedade afetada por PSD é a estabilidade coloidal devido a que a alta polidispersidade do látex facilita o processo de floculação, dado a que partículas polidispersas podem se ajuntar mais facilmente. Outro fato é que a teoria da coagulação também indica que partículas muito pequenas podem flocular relativamente mais facilmente com as maiores. Nesse sentido, a possibilidade de predizer a PSD desde uma formulação tem vantagens práticas importantes (Kang *et al.,* 2005).

Espalhamento dinâmico de luz

O espalhamento dinâmico de luz (DLS, *Dynamic Light Scattering*) é uma técnica utilizada para medidas de tamanho de partículas de dimensões submicrométricas. Assim, é ideal para a determinação de tamanho de partículas em faixas de tamanho nanométricas. O DLS mede movimentos brownianos e os relaciona ao tamanho das partículas. Esta técnica convencionalmente utiliza um laser monocromático coerente de He-Ne com um comprimento de onda de 633nm como fonte de luz, o qual converge para um centro focal na amostra por uso de uma lente de focalização. A luz é espalhada pelas partículas em todos os ângulos, porem, um instrumento de espalhamento dinâmico de luz com um detector somente detecta este espalhamento para um ângulo fixo, comumente é usado 90°. As flutuações de intensidade da luz espalhada são convertidas em pulsos elétricos, os quais são alimentados a um correlacionador digital. Este gera uma função de autocorrelação, a partir da qual se relaciona com o coeficiente de difusão das partículas, e este, por sua vez com o tamanho das partículas. Na figura 1 é mostrado um esquema de um instrumento convencional de espalhamento dinâmica de luz.

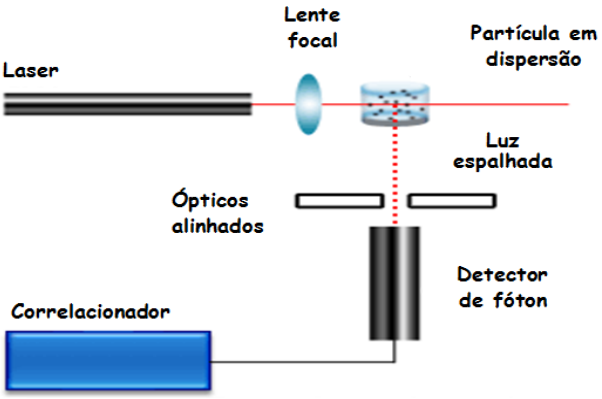

Figura 1 – Esquema do processo de espalhamento dinâmico de luz aplicado na determinação de tamanho médio de partículas

A2. Massa molar do polímero

A massa molar é um dos mais importantes parâmetros que controlam as propriedades de polímeros (por exemplo: temperatura de transição vítrea) e principalmente as propriedades mecânicas e reológicas (tais como resistência à tração, viscoelasticidade, viscosidade), e consequentemente as aplicações dos polímeros. Para obter uma boa qualidade no controle e prover uma adequada aplicação de um produto polimérico é necessário determinar a massa molar do polímero. Existem diferentes técnicas analíticas que podem ser usadas para determinar a massa molar médio do polímero, p.ex., cromatografia de permeação gel (GPC) ou de exclusão de tamanhos (SEC), espalhamento de luz (LS), osmometria (OS) e viscometria (NASONGKHLA e WOOTTHIKANOKKHAN, 2002). A GPC é a técnica atualmente consagrada para a medição da distribuição de massas molares de polímeros. No caso de copolímeros e de partículas poliméricas casca-núcleo, outras técnicas em combinação com a GPC devem de ser empregadas. Na análise de copolímeros, o uso de detecção múltipla é geralmente inevitável. Tipicamente uma combinação de detecção UV (ultravioleta) e RI(índice de refração) é utilizada. Se os componentes do copolímero têm diferentes espectros UV, um detector *diode array* (arranjo de malhas de diodos) é com freqüência o instrumento de escolha. Uma revisão mais completa sobre a determinação de massa molar de polímeros por diferentes técnicas pode ser visto em Trathnigg (1995).

Cromatografia de permeação gel

A cromatografia de permeação em gel (GPC, *Gel Permeation Chromatography*) ou também chamada de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC, *Size Exclusion Chromatography*) ou cromatografia de filtração em gel (GFC, *Gel Filtration Chromatography*) é uma das técnicas analíticas mais amplamente utilizadas para a determinação de massa molar e distribuição de massa molar de polímeros naturais e sintéticos, copolímeros, nano partículas e proteínas. Esta técnica é atrativa, em relação a outras como ultra-centrifugação, precipitação fracional e métodos alternativos de fracionamento, porque é fácil de obter um cromatograma qualitativo que relacione diretamente a distribuição do massa molar das macromoléculas. O princípio de operação do GPC é a separação de moléculas baseada em seu raio hidrodinâmico (Rh) ou volume (Vh), não no massa molar. O processo de separação ocorre em colunas GPC as quais são empacotadas com material poroso tais como gel

de poliestireno, grânulos de vidro, sílica gel, etc. Devido a seu tamanho, as moléculas maiores tem mais dificuldade em se difundir para dentro dos poros do gel e são arrastados mais facilmente pelo solvente (fase móvel), eluindo mais rapidamente do que as moléculas menores capazes de penetrar nos poros do gel e que, portanto, eluem mais demoradamente (ver figura 2).

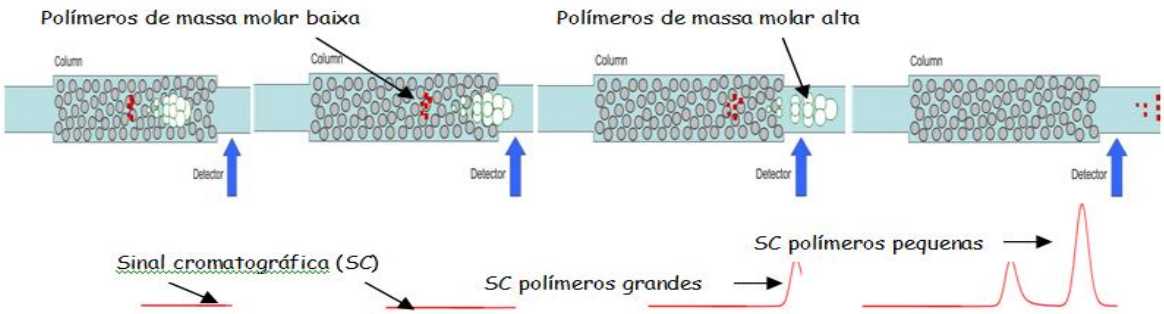

Figura 2 – Principio de separação de polímeros por GPC
http://www.malvern.com/LabEng/technology/gel_permeation_chromatography_theory/separations_theory.htm)

Assim, no GPC as moléculas menores entram nos poros do gel e as moléculas maiores simplesmente são arrastadas pelo eluente por serem grandes demais para entrar nos poros, portanto, quanto menor a molécula, maior o tempo de retenção Alguns trabalhos que detalham este procedimento são Jönsson *et al.* (2007) e Tanrisever *et al.* (1996).

Em um SEC convencional sem detectores sensitivos de massa molar, os pesos moleculares de cada fração são calculados a partir de uma curva de calibração, a qual é normalmente obtida com um numero suficiente de padrões bem definidos e estreitos de distribuição de massa molar. Para muitos polímeros tais padrões não são disponíveis e o uso de calibração baseada sobre diferentes polímeros pode causar consideráveis erros. Neste caso, uma calibração usando padrões amplos onde os pesos moleculares médios são conhecidos por métodos absolutos (espalhamento de luz, osmometria) podem também ser aplicados. Atualmente a introdução e desenvolvimento de adequados equipamentos de espalhamento de luz e viscometria para uso como detectores sensitivos de tamanho e massa molar para cromatografia por exclusão de tamanho tem sido uns dos mais significativos desenvolvimentos em técnicas de caracterização de polímeros (Jackson *et al.,* 1996).

A3. Temperatura de Transição vitrea (T_g)

Outro parâmetro muito importante a ser avaliado nas áreas de processamento, pesquisa e desenvolvimento de materiais, devido à grande importância com relação às mudanças das propriedades relacionadas a esses materiais, onde se pode estudar o comportamento de processabilidade em função da temperatura é a temperatura de transição vítrea, T_g. Uma vez que polímeros diferentes podem apresentar valores diferentes de T_g, esta é uma caracterização útil para identificação, no caso de partículas casca-núcleo. Um estudo interessante sobre caracterização de morfologia empregando a informação da T_g foi desenvolvida por Song e Liao (2004), combinando a técnica do DSC modulado com a TEM consguiram identificar a morfologia de partículas núcleo-casca preparadas.

Uma característica a ser destacada no estudo da transição vítrea é sua relação com a massa molar, já que a T_g apresenta uma tendência a aumentar com o aumento do massa molar, tornando-se constante a partir de determinado valor. Este comportamento se repete para a maioria dos polímeros e o valor limite do massa molar, no qual a T_g se mantém constante, é função da estrutura química do polímero. Quanto menor for a massa molar, maior será o numero relativo de terminais de cadeia, os quais estão mais livres para se movimentar que os segmentos internos.

Por outro lado a miscibilidade entre polímeros é uma característica que influência no valor da T_g destes sistemas. Assim, quando dois polímeros são miscíveis eles apresentam uma só T_g porque suas cadeias interagem entre si formando um só domínio, e dessa maneira observa-se uma T_g da mistura. Já no caso em que esses polímeros formem uma mistura imiscível, suas cadeias não interagem entre si e são formados domínios separados. Isto significa que as cadeias do polímero "A" vão adquirir mobilidade na mesma temperatura registrada como se estivessem sozinhas, sem sofrer a interferência do polímero "B". O mesmo acontece para as cadeias do polímero "B", neste caso são observadas duas T_g´s correspondentes às mesmas temperaturas das T_g´s dos homopolímeros "A" e "B" puros. Uma terceira possibilidade é das cadeias dos polímeros "A" e "B" terem alguma afinidade entre si de modo que existem domínios de "A" e "B" com alguma interpenetração de cadeia de "A" nos domínios de "B" e vice-versa. A presença de cadeias de "B" (que adquirem mobilidade a uma temperatura mais elevada) nos domínios de "A" irá dificultar a mobilidade destas cadeias, elevando sua T_g. Por outro lado, a presença de cadeias de "A", já com mobilidade, nos domínios de "B" irá facilitar a mobilidade deste último, reduzindo a T_g. O resultado disso é a observação de duas T_g´s em temperaturas situadas entre os valores de T_g dos homopolímeros "A" e "B" puros. Outra possibilidade é que ocorra completa interação entre as cadeias dos polímeros "A" e "B", suas cadeias se interpenetram como se tivessem a mesma estrutura, formando um sistema homogêneo que vai adquirir mobilidade de uma só vez, a uma temperatura intermediaria às T_g´s dos homopolímeros puros. A figura 3 mostra como aconteceriam cada uma das possíveis respostas das T_g´s das misturas.

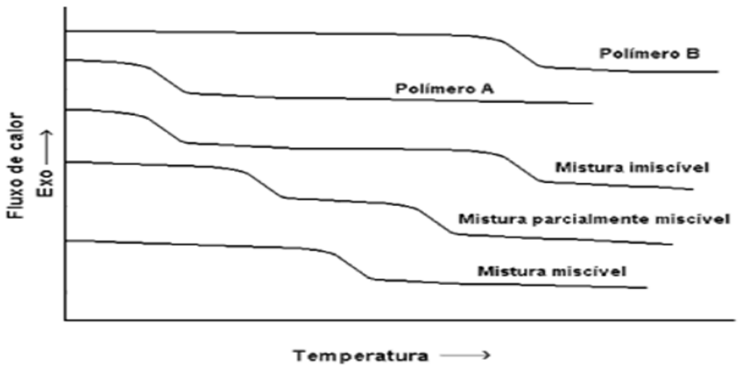

Figura 3 - Comportamento da temperatura de transição vítrea (Tg) de misturas de dois polímeros "A" e "B"

Outro fator importante no estudo da T_g de mistura miscível é que esta vai depender da composição dessa mistura como ilustra a figura 4. Um maior teor de polímero "A" na mistura miscível faz com que a T_g esteja mais deslocada para o valor da T_g do polímero A puro; e, do mesmo modo, um maior teor

do polímeros B faz com que a T_g da mistura esteja mais deslocada para o valor da T_g do polímero B puro.

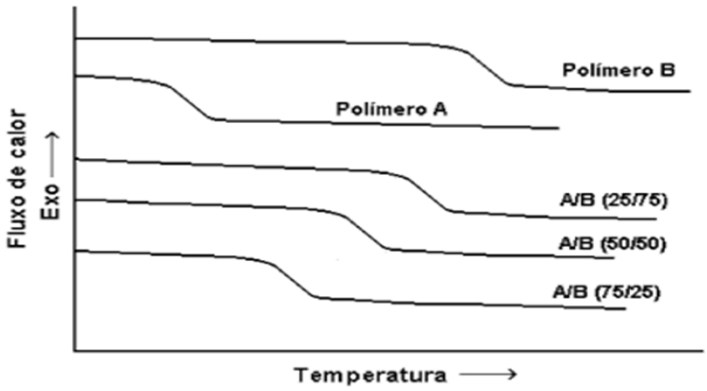

Figura 4 - Comportamento da Tg em relação à fração de composição dos polímeros da mistura

Um estudo interessante em relação à miscibilidade de polímeros é apresentado, por exemplo, em Feijoo *et al.* (1986).

A4. Calorimetria diferencial de varredura

A técnica da calorimetria diferencial de varredura (DSC, *Differential Scanning Calorimetry*) pode ser usada para investigar propriedades térmicas de uma variedade de matérias, sendo empregada para caracterizar materiais orgânicos, inorgânicos, biológicos, poliméricos, etc. Em amostras de polímeros, dentre as inúmeras aplicações existentes para esta técnica, podem ser destacadas as seguintes: reações de decomposição, diagramas de fase, cinética de reação, reações de desidratação, calor de adsorção, calor de reação e polimerização, calor de cristalização, fusão e sublimação, determinação de pureza, estabilidade térmica e resistência a oxidação, determinação da transição vítrea, determinação de calor especifico, determinação de grau de cristalinidade e da cinética de cristalização. Como o DSC permite determinações quantitativas, a área dos picos esta relacionada com a energia envolvida no processo. Para tal, utilizam-se padrões para calibração do equipamento que podem ser metais de alumínio, chumbo, estanho, índio e zinco. Existem fatores instrumentais que podem variar a reprodutibilidade de resultados, para isso tem que ser observados e definidos no momento de se realizar as análises. Entre estes fatores os mais significativos são: a taxa de variação de temperatura, a geometria de material de suporte e da amostra, o sensor de temperatura, a forma de registro e a influência dos gases da atmosfera do forno no DSC.

Devido a que a velocidade de aquecimento da análise influência no valor da temperatura da transformação e em conseqüência na resolução do pico, a norma ASTM D-3418-82 define as velocidades de aquecimento adequadas de 10°C/min para determinação da temperatura de fusão cristalina, Tm, e 20°C/min para a determinação da temperatura da transição vítrea, T_g. Obviamente, a análise pode ser feita na velocidade de aquecimento que se desejar ou que for mais conveniente, mas para comparação com resultados publicados na literatura, recomenda-se seguir a norma ASTM D-3418-82. No caso de amostras poliméricas, nas análises têm que ser observados os efeitos do tipo da amostra sobre os resultados, por exemplos, cristalinidade do polímero, massa molar, miscibilidade dos polímeros.

A5. Estabilidade coloidal

A estabilidade coloidal de uma dispersão é de importância em um grande número de indústrias tais como a farmacêutica, cerâmicos, pinturas e pigmentos. O termo estabilidade pode ter diferentes conotações para diferentes aplicações. Quando aplicado a colóides, um sistema coloidal estável é um no qual as partículas resistem à coagulação ou agregação e exibem uma longa vida estável. Isto depende do equilíbrio das forças repulsivas e atrativas que existem entre partículas que se aproximam uns dos outros. Se todas as partículas têm uma repulsão mútua, a dispersão permanecerá estável. No entanto, se as partículas têm pouca ou nenhuma força repulsiva, em seguida, algum mecanismo de instabilidade eventualmente tomara lugar, por exemplo, floculação, agregação, etc. Em certas circunstâncias, as partículas em uma dispersão coloidal podem se aderir uns aos outros e formar agregados sucessivamente crescentes que sedimentam sob a influência da gravidade. O termo floculação e coagulação tem sido muitas vezes usado como sinônimo. Geralmente a coagulação é irreversível enquanto a floculação pode ser revertida pelo processo de defloculação. Uma revisão muito interessante sobre diferentes fenômenos relacionados à estabilidade coloidal pode ser vistos em Sjöblom (2006). Na figura 5 representam-se esquematicamente alguns desses processos:

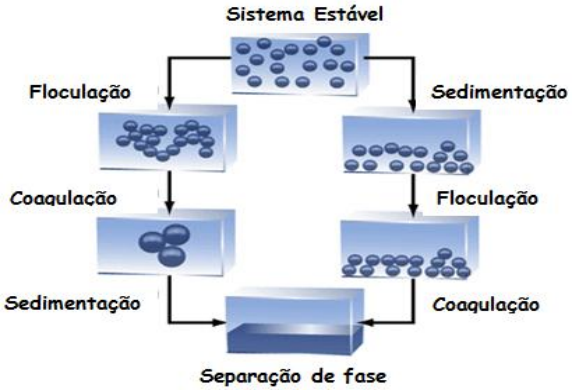

Figura 5 - Representação esquemática de processos envolvidos no conceito de estabilidade de um sistema coloidal

Potencial Zeta

O potencial *Zeta* é um termo cientifico para definir o potencial eletro cinético em sistemas coloidais. Na literatura de química coloidal, isto é usualmente denotado pela letra grega Zeta, potencial-ζ. A medida do potencial Zeta é um parâmetro extremamente importante na indústria (por exemplo, de preparação de cerâmicas, farmacêuticas, medicina, processamento de minerais, tratamento de águas, etc). O potencial Zeta é a diferencia de potencial entre o médio de dispersão e a camada estacionaria do fluido ligada à partícula dispersada (ver figura 6).

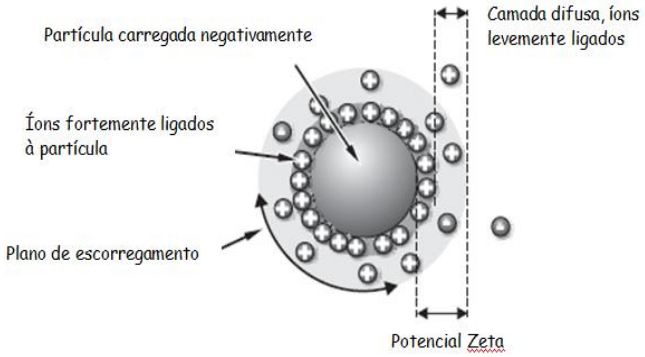

Figura. 6 – Esquema da camada estacionaria do fluido ligada à partícula dispersada (*Zetasizer Nano Series User Manual,* MAN0317, vol. 1.1, 2004)

Um valor de 25 mV (positivo ou negativo) pode ser tomado como um valor arbitrário que separa superfícies de carga baixa com as superfícies de carga alta. O significado do potencial Zeta é que seu valor pode ser relacionado à estabilidade de dispersões coloidais indicando o grau de repulsão entre partículas adjacentes e similarmente carregadas em uma dispersão. Para moléculas e partículas que são suficientemente pequenas, um potencial Zeta alto conferirá estabilidade, o que significa que a solução ou dispersão resistirá à agregação. Quando o potencial é baixo, a atração excede a repulsão e, por tanto, a dispersão quebrará e floculará. Então, os colóides com alto potencial zeta (negativo ou positivo) são eletricamente estabilizados, no entanto, os colóides com baixo potencial Zeta tendem a coagular ou flocular. Em geral a linha que divide as suspensões em estáveis e instáveis é marcada em +30mV ou -30mV, assim partículas com potencial mais positivo do que +30mV ou mais negativo do que -30mV são normalmente considerados estáveis (*Zeta sizer Nano Series, User Manual, MAN0317 Issue 1.1* Feb. 2004). A faixa de estabilidade dos colóides pode ser visto com mais detalhes na tabela 1.

Tabela 1 - Faixas de estabilidade de potencial Zeta

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

No caso de formulação de suspensões e emulsões, um dos maiores consumidores de tempo é a medida de estabilidade da formulação candidata em uma variedade de condições. O potencial Zeta pode ser utilizado para testar formulações candidatas para rejeitar os casos de um estado inicial com maior tendência a desestabilizar. Isto também pode levar ao entendimento do mecanismo de estabilidade e, portanto, ajudar com pesquisas dentro do melhoramento da qualidade de produtos. Alguns trabalhos sobre medidas de potencial Zeta na área de polímeros são, por exemplo, Kang *et al.* (2005).

A6. Morfologia da partícula

O controle da morfologia de partículas de látex compósitos é importante para muitas aplicações do látex. A morfologia é um tema de intenso interesse e grandes esforços estão sendo realizados para aprender como controlar e caracterizar a estrutura final das partículas do látex devido a sua importância na suas propriedades finais. Por exemplo, a cinética de separação de fases determina a morfologia de uma blenda e em conseqüência esta definirá muitas propriedades mecânicas do material multicomponente (STAMM, 2008). Nesse sentido três técnicas microscópicas, MET, MEV, e AFM serão utilizadas neste projeto para esta caracterização.

Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Nesta técnica de microscopia um feixe de elétrons é emitido em direção a uma amostra ultra fina, interagindo com a amostra enquanto a atravessa. Uma imagem é formada na interação dos elétrons transmitidos através da amostra; a imagem é ampliada e focada em um dispositivo de imagem. Um MET é capaz de exibir imagens a uma resolução significativamente maior em comparação aos microscópios óticos devido ao pequeno comprimento da onda dos elétrons comparada com a luz na faixa visível. Pequenas diferenças de luz e sombra na imagem do MET (contraste) ocorrem devido à absorção de elétrons pelo material devido à espessura e composição do material. Esta técnica é amplamente usada para caracterizar látex com morfologias núcleo-casca, pois uma imagem direta da partícula pode ser obtida. Porem, a qualidade dos resultados obtidos por MET é o resultado direto dos métodos de preparação das amostras e também o fato de que esta técnica requer de um alto nível de habilidade do operador (MITTAL, 2011). As imagens apresentadas 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, 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 para o tipo de resina. A blenda de resina e polímero curada é cortada para obter secções na faixa de 50 a 100nm. Alguns trabalhos que reportam esta técnica são: Lee e Rudin (1992), Lee (2002), Jönsson *et al.* (2007).

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A resolução do MEV comparada ao MET é mais baixa, porem imagens detalhadas da superfície da partícula podem ser obtidas resultando em informação referente ao tamanho, forma e estrutura. Tipicamente a dispersão polimérica é seca em uma estufa a baixa temperatura, e logo e revestida de uma fina camada de ouro ou paládio (entre 10 a 20nm) para aumentar a resolução do polímero não

condutivo. Para observar diferentes fases em uma blenda polimérica, uma das fases do polímero pode ser quimicamente atacada seletivamente para atingir diferencias topográficas que podem ser refletidas por MEV. Porém, isto não é normalmente empregada em partículas obtidas por polimerização em emulsão devido às dimensões sub-micrométricas de estas partículas (TANRISEVER *et al.* 1996). Neste trabalho foi utilizada a técnica para avaliar de maneira indireta a eficiência de revestimento das partículas sementes, nesse sentido são comparadas as micrografias das sementes com as micrografias da partícula ao final do processo de revestimento.

Microscopia de força atômica (MFA)

A microscopia de força atômica (AFM, *atomic force microscopy*) fornece alta resolução em largura e altura de superfícies de um filme ou substrato, assim, simples moléculas poliméricas absorvidas sobre um substrato sólido liso são analisados. O desenvolvimento da técnica tem avançado significativamente nos últimos anos, e muitas de suas características fornecem fascinantes e versáteis possibilidades, por exemplo: fazer medições de força em diferentes direções e em escala nanométrica, observações de superfícies em relação à topografia, dureza, rugosidade, adesão, fricção, condutividade, carga ou magnetismo, isto se consegue devido a que a força de interação da ponta com o substrato pode ser controlada (por exemplo, desde batimentos duros de não contato) e a que a superfície pode ser cuidadosamente removida pela lenta corrosão e técnicas de dissolução, fazendo com que isto também possa ser usado para investigação de estruturas internas das amostras e para as interfases. Também, é possível a manipulação de moléculas e átomos na superfície, por exemplo, simples átomos são posicionados sobre a superfície de uma forma regular pela ponta. Isto, portanto, não é somente uma ferramenta analítica se não também uma nano manipulação. A AFM tem sido utilizada amplamente no estudo de polímeros (JANDT, 1998; SCHNEIDER e HERRMANN, 2001; e HODGES, 2002), devido a sua capacidade de fornecer informações que não eram passíveis de se obter com o uso da microscopia eletrônica de varredura. Por conseguir obter imagens de superfície de materiais sob as mais variadas condições (ar, vácuo e em meio líquido) se tornou um dos equipamentos mais completos para estudo de materiais em micro e nano escalas. Apresenta várias vantagens em relação às microscopias eletrônicas de varredura (MEV) e eletrônica de transmissão (MET), para estudo de polímeros, entre elas: dispensar o uso de vácuo ou de recobrimento da amostra, a possibilidade de se realizar medidas diretas de altura e rugosidade, além de, para estruturas ordenadas, poder obter imagens com resolução atômica. As imagens obtidas com os diferentes tipos de AFM são relacionadas com a natureza das forças envolvidas: repulsão coulômbica (AFM -modo contato), força de *van der Waals* (AFM modo não contato e contato intermitente) (MEYER, 1992), força magnética (MFM), força elétrica (MFE), força de atrito entre outras (JANDT, 1998).

Feldman *et al.* (1999) realizaram um estudo de AFM sobre blendas poliméricas de PS e PMMA. Os autores destacam à técnica como um enfoque promissor para estudar superfícies orgânicas e poliméricas, ambos morfológica e quimicamente, com alta resolução espacial. Assim mencionam que no caso em que os efeitos mecânicos são mínimos o contraste químico pode ser utilizado para fornecer imagens AFM de alta resolução de superfícies orgânica heterogêneas.

***Apêndice B**:* Breve introdução de técnicas para monitoramento de processos de polimerização.

B1. Técnicas cromatográficas

Estas técnicas servem para separação de misturas. O principio de operação da técnica consiste em dissolver as misturas em um fluido chamado de “fase móvel” o qual é levado através de uma estrutura que mantém outro material que é chamado de fase estacionaria. Os vários constituintes da mistura se movimentam a diferentes velocidades, causando sua separação. A separação é baseada em partição diferencial entre as fases móbil e estacionaria. Diversos tipos são conhecidos na literatura, e cada um definido segundo sua aplicação, tais como: técnicas por forma de camada cromatográfica, por estado físico da fase móvel, pela afinidade cromatográfica, por mecanismos de separação, etc. Para o propósito de monitoramento do processo uma das técnicas definidas pelo estado físico da fase móvel, cromatografia a gás, é utilizada. No próximo item ela é apresentada com mais detalhes na sua aplicação para a área de polímeros.

Cromatografia a gás

A cromatografia a gás é um tipo comum de cromatografia usada em química orgânica para separação de compostos que podem ser vaporizados sem decomposição. Porem, os polímeros possuem uma alta massa molar e, portanto, pressão de vapor muito baixa, então eles não podem ser analisados diretamente por cromatografia gasosa. Mas, as principais aplicações da cromatografia gasosa na área de polímeros são: a determinação da pureza dos monômeros, solventes e aditivos; análise dos componentes voláteis nos polímeros, tais como monômero residual, plastificantes, antioxidantes e solventes residuais em adesivos e tintas; acompanhamento da cinética de uma reação de polimerização. A quantificação do monômero residual a cada tempo e ao longo da polimerização é uma das aplicações neste projeto. Para seu uso é necessário a utilização de um padrão interno, que não interfira no processo de polimerização, e já na análise, a concentração do monômero é comparada à concentração do padrão a cada tempo. A pirolisis do polímero e a caracterização de sua estrutura também são uma aplicação da técnica, para este caso, é necessário um pirolisador acoplado ao cromatógrafo a gás. A alta temperatura do pirolisador gera fragmentos de macromolecula com pressão de vapor suficiente para serem carreados pela fase móvel. Estas pequenas moléculas originadas da decomposição do polímero passam pela coluna cromatográfica. O cromatograma obtido a partir desta técnica é denominado pirograma e sua forma depende das características estruturais do polímero, tais como, seqüência de monômeros, estereorregularidade, grau de ramificação ou reticulação, cristalinidade, etc. Outra aplicação é na análise de polímero como fase estacionaria, esta técnica é denominada cromatografia gasosa inversa, onde o polímero a ser analisado constitui a fase estacionaria neste caso, são medidas as interações do polímero com um soluto conhecido, carreado na fase móvel. Para o propósito deste projeto o monitoramento da conversão do monômero e taxa de polimerização são estudados.

B2. Técnicas espectroscópicas

Todas as técnicas espectroscópicas trabalham sobre o principio de que, sob certas condições, os materiais absorvem ou emitem energia. Assim, diferentes técnicas espectroscópicas operam sobre diferentes faixas de freqüência, limitadas dentro de um amplo espectro, dependendo dos processos e das magnitudes de variação de energia livre. Um esquema dessas diferentes faixas espectrais é apresentado na figura 7.

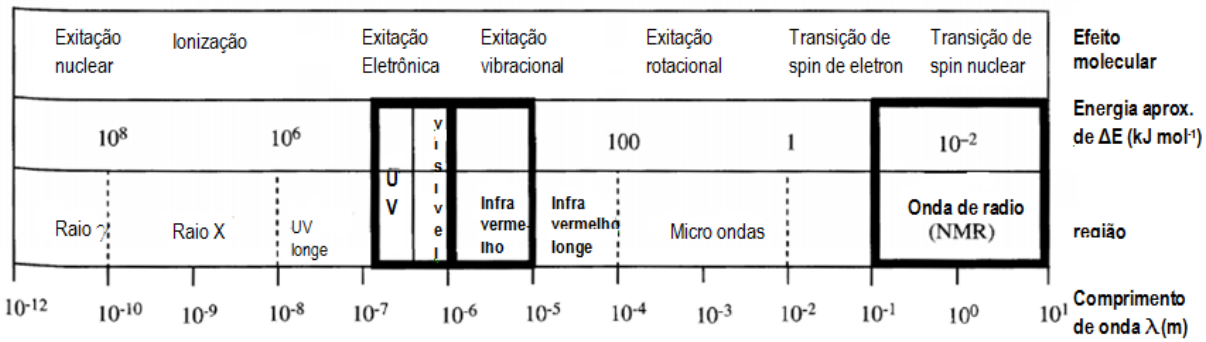

Figura 7 – Esquema de bandas espectrais

Nesse sentido, varias técnicas espectroscópicas podem ser utilizadas para diversos tipos de caracterizações dependendo da faixa espectral estudada, assim, por exemplo, se conhecem: Espectroscopia vibracional (IR, *Infrared* e Raman), espectroscopia UV-Visível, resonância magnética nuclear (NMR, *Nuclear Magnetic Resonance*), resonancia de spin de elétron (ESR, *Eléctron Spin Resonance*), espectroscopia de raios-X, espectroscopia de elétron, espectroscopia de Mössbauer, espectroscopia de massa e análise térmica. Uma revisão mais ampla sobre as diferentes técnicas e suas aplicações pode ser encontrado em Lindon, *et al.* 1999. Contudo, a espectroscopia vibracional é idealmente adequada para análise qualitativa de matérias primária e produtos finais e para a quantificação de misturas de polímeros. O desenvolvimento recente de modernos espectrômetros baseados em fibras óticas, especialmente para a espectroscopia NIR e Raman, tem aberto novas perspectivas para análise de processos na indústria de polímeros. Nesse sentido neste trabalho foram exploradas as espectroscopias vibracionais de Infravermelho Próximo (NIR, *near infrared*) e Raman, em ambas técnicas as vibrações de átomos no sólido são medidas nas freqüências entre 10^{12} até 10^{14} Hz. Mais detalhes de ambas as técnicas são apresentadas a seguir.

Espectroscopia NIR

A espectroscopia do infravermelho próximo (NIR, *near infrared*) torna-se uma técnica útil para monitorar uma ampla faixa de processos industriais mais ainda em casos em que os ambientes são inacessíveis (LI, 2009). Isto tem se conseguido devido ao desenvolvimento da tecnologia da fibra óptica. Em polimerizações em emulsão a espectroscopia do infravermelho próximo (NIR) tem mostrado sua aplicabilidade na estimação de concentração de gotas de monômero no médio da reação assim como o tamanho da partícula polimérica, entre outros (por exemplo: controle de qualidade de diversos produtos (LI, 2006, 2008)). A aplicação prática do processo de monitoramento

NIR passa por diferentes etapas de coleção de dados para o ajuste do modelo e sua avaliação. No primeiro caso, são escolhidas as características do processo para os quais os dados são usados para o ajuste do modelo. A data (espectros NIR) deve representar toda a variabilidade que afeta o espectro NIR na faixa do processo.

Uma característica principal das reações de polimerizações em emulsão em batelada e semi-batelada é a variabilidade do meio de reação: nucleação da partícula, esgotamento de micelas e eventualmente também coalescência de partículas, variação da concentração do monômero ou co-monômero, gotas de monômeros às vezes presentes. Uma forma de coletar tais dados é desenvolver uma série de reações similares e logo usar esta série de dados (os espectros NIR) em conjunto com a data de algum método de referência (medidas de Dp, *Coulter*, monômero residual, GC, etc.), e com isso ajustar o modelo de calibração. Neste caso, o problema mais comumente enfrentado é a quantidade similar de reações que não produzem uma ampla gama de variabilidade do processo, como é o caso típico de reações realizadas em processo industrial. Uma alternativa é desenvolver diferentes reações ou criar amostras adicionais por mistura, de modo a ampliar a faixa de dados de calibração.

A espectroscopia NIR se mostra útil não somente para estimar concentrações de monômeros e polímeros, e com isso conversão e composição de copolímero, se não também como ferramenta ainda muito pouco explorada na avaliação de propriedades morfológicas, inicialmente, por exemplo, na identificação do diâmetro medio da partícula polimérica (REIS *et al,* 2003a). Este resultado é muito importante porque dessa forma é possível calcular *in-line* muitas importantes variáveis da polimerização em emulsão tais como o número de partículas e o número medio de radicais por partícula polimérica (REIS *et al.* 2004). Embora a caracterização do tamanho das partículas é freqüentemente determinada através da observação direta por MEV ou MET e pela observação indireta por DLS, estas técnicas requerem um consumo de tempo considerável na preparação das amostras e de análise. Em contraste a estas técnicas de caracterização, os métodos espectroscópicos vibracionais tais como a espectroscopia NIR vem sendo incorporada na quantificação e classificação do tamanho das partículas devido a aquisição de informação fácil e rápida em tempo real. Sem necessidade de amostragem devido ao uso de sondas de imersão, a técnica pode ser qualificada como uma prática não invasiva e de uso multipropósito. Na literatura observa-se a possibilidade de monitorar tamanhos de partículas de compósitos farmacêuticos, dispersões coloidais e crescimento de partículas poliméricas em reações de polimerização em emulsão convencional. O sucesso do uso da espectroscopia NIR é possível através da aquisição de espectros auxiliados com técnicas quimiométricas que relacionam a informação espectral com a variável de referência. Modelos de calibração são elaborados a partir de correlações entre o espectro e as medidas (por outros métodos, ditos de referência) da variável em estudo.

Espectroscopia Raman

A cinética de polimerização em emulsão tem sido estudada amplamente com o uso da espectroscopia de espalhamento Raman com Transformada de Fourier (FT) devido a algumas vantagens sob a espectroscopia de absorção no infravermelho (BAUER *et al.* 2000). Por exemplo, a

intensidade do espectro Raman na vibração de alongamento do U(C=C) dá a esta técnica uma vantagem particular para o estudo de polímeros contendo insaturações. Por outro lado, a água tem um espalhamento Raman muito fraco, e a espectroscopia Raman é particularmente bem adaptada para o estudo de sistemas heterogêneos aquosos tais como a emulsão. Além disso, o FT-Raman recorre uma excitação de comprimento de onda longa (1064 nm), evitando a fluorescência das amostras, as quais podem completamente obscurecer os fenômenos de espalhamento Raman muito fracos. Isto é uma grande vantagem mesmo se, devido a dependência inversa sobre o comprimento de onda originado a uma potência 4 do processo de espalhamento, a intensidade do espalhamento fortemente decresce. Finalmente a espectroscopia Raman tem se mostrado como uma ferramenta ideal para o monitoramento do consumo do monômero a longo da polimerização.

A literatura tem reportado estudos lidando com o monitoramento *in-line* e *off-line* de sistemas de polimerização em emulsão usando espectroscopia FT-Raman. Por exemplo, Gulari *et al.* (1984), avaliaram a sensibilidade das técnicas espectroscópicas IR e Raman no acompanhamento da conversão de uma polimerização em massa de PS e PMMA através do decréscimo da intensidade do pico em 1631 cm^{-1} (Raman) e 1643 cm^{-1} (IR) atribuído à liga C=C. Os autores mencionaram que estas técnicas são poderosas e complementares para monitoramento ao longo de processos de polimerização. Assim mesmo, os autores reportaram em Raman um pico significativo em polimerizações de MMA (1545 cm^{-1}) atribuído a um período de efeito gel. Os resultados observaram a linearidade da área do pico referente à dupla ligação (>C=C<) com a concentração dos monômeros, desta forma, pode-se estabelecer um parâmetro para o controle da concentração de monômero e, conseqüentemente, da taxa de conversão através da espectroscopia Raman.

Wang *et al.* (1992), estudaram a viabilidade de uma análise quantitativa direta via espectroscopia Raman durante uma reação de polimerização em emulsão de estireno. Os autores acompanharam o decréscimo do monômero estireno localizada em 1631 cm^{-1} atribuído à ligação C=C, assim como também, a banda localizada em 1602 cm^{-1} utilizada como um pseudo-padrão interno como conseqüência de sua presença tanto fase monomérica e polimérica. Os resultados reportaram satisfatoriamente o consumo do monômero assim como a formação do polímero ao longo da reação obtida através de um tratamento simples de mínimos quadrados.

Por outro lado, Wang *et al.* (1993), descreveram o uso da água como padrão interno no controle em linha para uma reação de polimerização em emulsão de metacrilato de metila via espectroscopia Raman usando uma fibra óptica acoplada a um detector. Os autores demonstraram que o pico da água em 1635 cm^{-1} pode ser medido na presença de picos fortemente sobrepostos pelo cálculo de mínimos quadrados e o uso de um padrão interno durante a reação.

B3. Modelos de calibração NIR e Raman

Modelos de calibração baseados na informação de técnicas espectroscópicas vibracionais estão sendo cada vez mais explorados. Isto deve-se a que eles proporcionam abundância de informação química com rapidez, com isto, se podem elaborar diferentes modelos multivariados de calibração. Por outro lado, as diferentes ferramentas para a elaboração destes modelos também se tornam de interesse para atingir predições mais eficientes dos modelos. Por exemplo, recentemente uma

comparação entre diferentes modelos de calibração baseados em espectroscopia NIR na determinação de propriedades de cru foi apresentada por Fülöp e Hancsók (2008). Mas, no início da década passada trabalhos relevantes em relação ao tratamento dessa informação e apresentada por Bauer *et al.* (2000), aqui os autores descreveram a montagem de um modelo de calibração para se utilizar no monitoramento de polimerizações em emulsão de estireno-butadieno (Sty-B) através da espectroscopia Raman. Os autores concluíram que, o uso da espectroscopia Raman é muito bem adaptado aos sistemas heterogêneos aquosos, devido à fraca influência da água sobre o espectro. Assim, define-se a área em que as informações espectrais mais importantes residem na faixa dos 3500-2700 cm^{-1} em conjunto com a faixa dos 1800-500 cm^{-1}. Assim mesmo, Van den Brink *et al.* (2002) estudaram o efeito do espalhamento do fóton no espectro Raman em látex poliméricos onde os autores variaram a trajetória da luz em uma série de látex com o objetivo de compreender melhor o espalhamento da luz sobre a sinal absoluta e relativa Raman. Já no caso dos tratamentos dos espectros NIR, alguns trabalhos mais relevantes segundo o enfoque tratado neste trabalho, é apresentado por Reis *et al*. (2003a) neste os autores elaboraram um modelo de calibração que correlaciona o tamanho da partícula polimérica com os espectros NIR coletados *in situ.* Posteriormente, Reis *et al.* (2003b) observaram evidências de correlação entre o espectro Raman e o crescimento de partículas de poliestireno via polimerização em emulsão convencional. Posteriormente este mesmo grupo de pesquisa desenvolveu um modelo de calibração para estimar a concentração do monômero correlacionando os espectros Raman coletados na polimerização em emulsão.