

## MONITORAMENTO DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO DE ESTIRENO COM INICIADOR HIDROSOLÚVEL

Paula M. Nogueira Ambrogi<sup>1\*</sup>, Maria Magdalena Espínola Colmán<sup>2</sup>, Cristiana S. Raposo Serra<sup>3</sup>,  
Dennis Chicoma<sup>1</sup>, Claudia Sayer<sup>2</sup>, Reinaldo Giudici<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Depto de Eng. Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 05508-900, São Paulo, Brasil.  
(paula.ambrogi@usp.br)

<sup>2</sup>Depto de Eng. Química e Eng. de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900, Florianópolis, Brasil.

<sup>3</sup>Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portugal.

**Resumo** – O presente trabalho tem como objetivo estudar o monitoramento de reações de polimerização de estireno em miniemulsão através de medições de conversão, por gravimetria e por Espectroscopia Raman, e do diâmetro médio de partícula (e polidispersidade), por espalhamento de luz dinâmico. Também foram obtidos modelos de calibração multivariada para obter estas mesmas variáveis a partir dos espectros Raman. Foram realizados três ensaios de polimerização em miniemulsão, utilizando a mesma formulação. Os resultados obtidos comprovam que as técnicas utilizadas são eficazes para o monitoramento deste tipo de processo.

**Palavras-chave:** Espectroscopia Raman, Polimerização em miniemulsão, tamanho de partícula, conversão.

### Introdução

Devido a regulamentações governamentais e engajamento ambiental das empresas, há uma tendência de substituição de sistemas de polimerização baseados em solventes orgânicos por processos e produtos feitos com água como agente dispersante. Dentre os diferentes processos de polimerização com esta característica, o processo de polimerização em miniemulsão apresenta algumas vantagens em relação à polimerização em emulsão convencional, tais como, a possibilidade de incorporação de diversos compostos nas gotículas como sólidos inorgânicos; obtenção de nanocápsulas e permite polimerizar monômeros bastante hidrofóbicos<sup>[1]</sup>.

Miniemulsões monoméricas são preparadas previamente ao processo de polimerização em miniemulsão, dispersando o monômero em água na forma de gotas de dimensões submicrométricas, estabilizadas com coestabilizantes e tensoativos para resistir, respectivamente, à degradação difusional ("Ostwald ripening") e à coagulação das gotas. A formulação e metodologia utilizadas na preparação das miniemulsões são fatores determinantes da qualidade da miniemulsão monomérica e como consequência do polímero final formado.

Uma formulação típica utiliza água, monômeros, coestabilizantes, tensoativos e iniciador. Sua preparação envolve a mistura adequada dos componentes e também a utilização de um dispositivo de homogeneização que age através da imposição de altas taxas de energia nas gotículas de monômero a fim de gerar gotas com diâmetro de 50 nm a 500 nm. Os dispositivos mais comuns disponíveis no mercado para preparação da miniemulsão são sonificador, estator-rotor e homogeneizadores de alta pressão<sup>[1]</sup>.

O presente trabalho visa estudar o processo de polimerização em miniemulsão de estireno e avaliar o monitoramento de variáveis do processo de polimerização (conversão de monômero e tamanho de partículas) empregando técnica de Espectroscopia Raman.

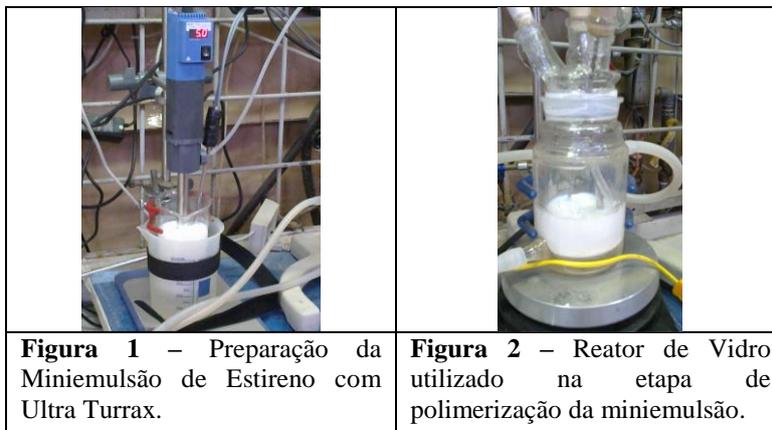
### Parte Experimental

A miniemulsão monomérica de estireno foi preparada de acordo com a formulação apresentada na Tabela 1. Foram realizados três ensaios com a mesma formulação, reações R1, R2 e R3.

**Tabela 1** – Formulação utilizada para polimerização em miniemulsão de estireno.

| Reagente                | Função                 | Fórmula Molecular                                  | % mássica |
|-------------------------|------------------------|--|-----------|
| Água                    | Fase contínua          | H <sub>2</sub> O                                   | 80%       |
| Lauril Sulfato de Sódio | Surfactante            | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NaO <sub>4</sub> S | 0,4%      |
| Estireno                | Monômero               | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>                      | 18%       |
| Hexadecano              | Co-estabilizante       | C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>                    | 0,7%      |
| Poliestireno            | Co-estabilizante       | (C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>x</sub>      | 0,2%      |
| Bicarbonato de Sódio    | Agente tamponante      | NaHCO <sub>3</sub>                                 | 0,01%     |
| Persulfato de Potássio  | Iniciador Hidrosolúvel | K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>       | 0,05%     |

**Preparação da Miniemulsão Monomérica:** a miniemulsão monomérica de estireno foi preparada utilizando o equipamento T25-Ultra Turrax com elemento dispersor S25N-25G (Fig. 1), um homogeneizador mecânico do tipo rotor-estator que possui um sistema de cisalhamento capaz de produzir um fluxo turbulento e uma faixa de velocidades de 3000 a 25000 rpm.

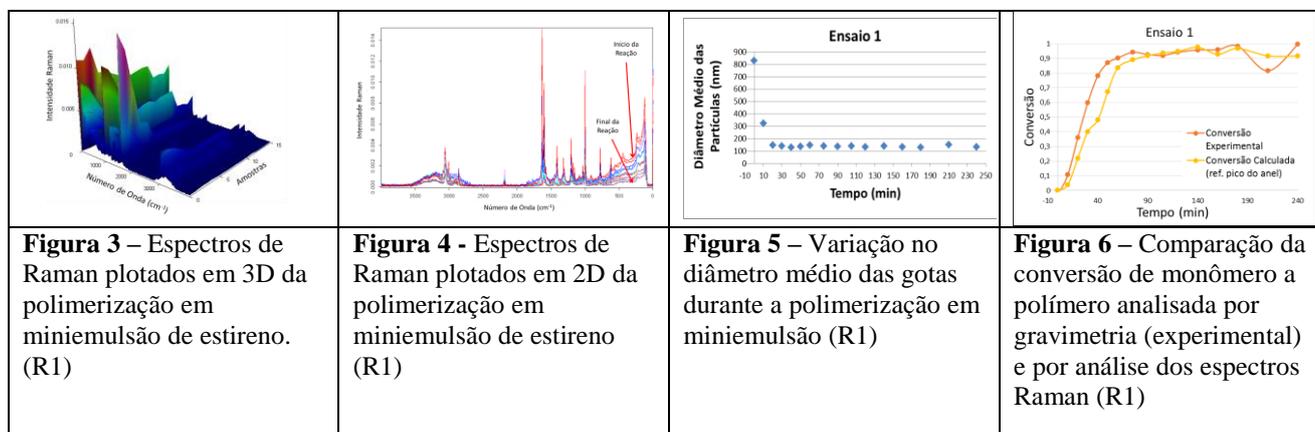


**Reação de Polimerização:** As reações foram realizadas um reator de vidro, tipo tanque agitado, com um volume interno de 250 mL, dotado de camisa com circulação de água na camisa do reator, a partir de um banho termostático para controle da temperatura do meio reacional; agitador magnético para promover a mistura do meio reacional; termômetro para monitorar a temperatura do meio reacional, e condensador para evitar o arraste de monômero (Fig. 2). Amostras foram retiradas periodicamente para análises.

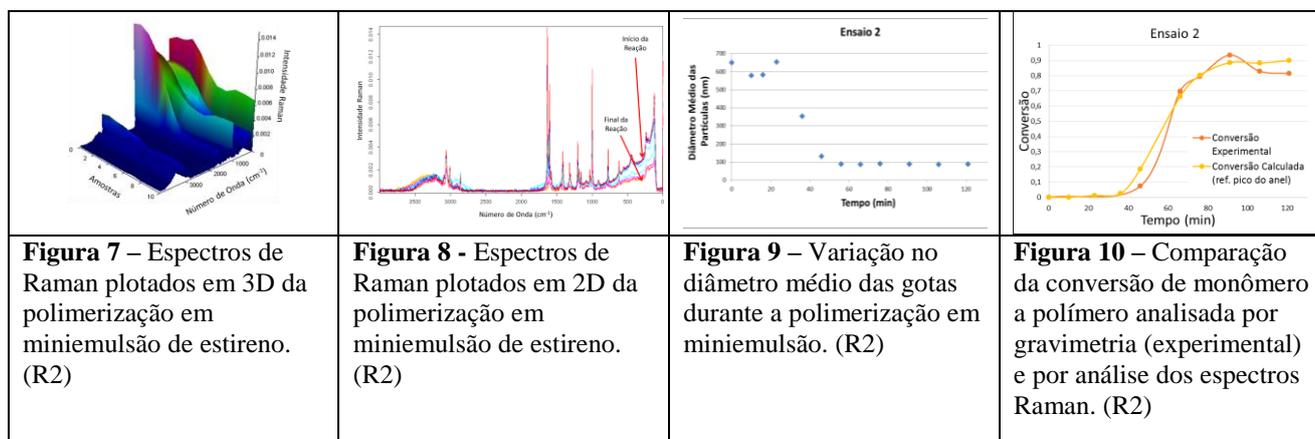
**Caracterização:** a conversão do monômero em polímero foi analisada *off-line* a partir de amostras retiradas periodicamente do reator e analisadas por gravimetria (usando balança analítica e estufa) e por espectroscopia Raman usando um Espectrofotômetro Bruker IFS 28/N-FT-Raman (modelo FRA106). Para determinação do tamanho médio das partículas utilizou-se um equipamento de espalhamento dinâmico de luz (DLS), Coulter N4 Plus.

## Resultados e Discussão

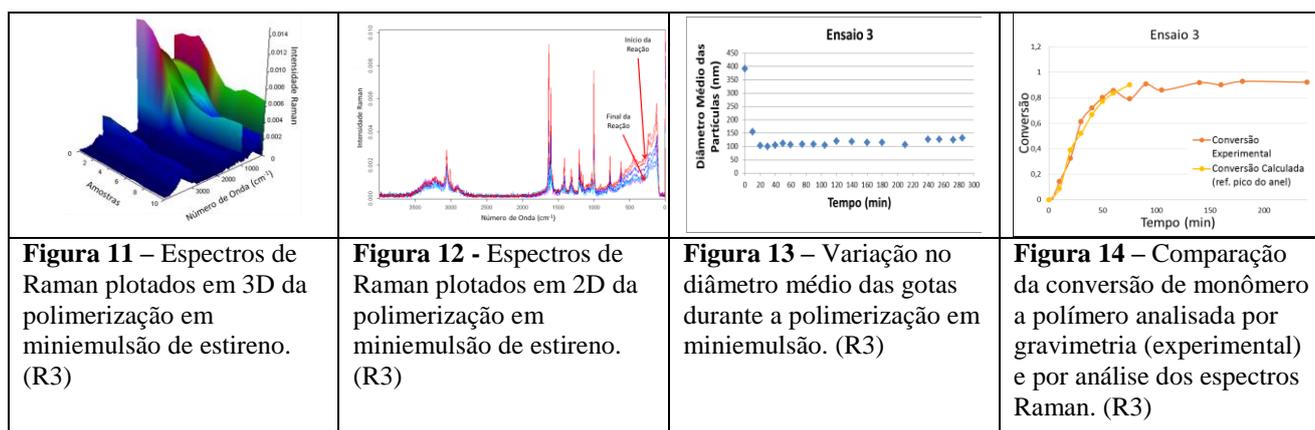
Os resultados dos três ensaios realizados encontram-se nas Fig. 3-14 (ensaio 1, Figs. 3-6; ensaio 2, Figs 7-10; e ensaio 3, figs. 11-14). Para cada reação, estão apresentados os gráficos em 3D (x: tempo, y: intensidade, z: amostra em ordem cronológica) e 2D (x: tempo, y: intensidade) dos espectros de Raman obtidos *off-line*, os gráficos da variação do diâmetro médio das gotas que são geradas durante a dispersão e depois, durante a polimerização e os gráficos da conversão, medida por análise gravimétrica de amostras coletadas ao longo da reação. No mesmo gráfico também está apresentada a conversão medida pela análise da área dos picos dos espectros Raman, correspondentes ao número de onda  $1631\text{ cm}^{-1}$  referente<sup>[2]</sup> à C=C, dupla ligação presente no monômero, e a área dos picos  $1002\text{ cm}^{-1}$  referente à ligação C-H presente no anel aromático do monômero, usado como referência interna nesta medição. Enquanto a área do pico  $1631\text{ cm}^{-1}$  deve diminuir ao longo da reação, a área do pico  $1002\text{ cm}^{-1}$  deveria ser constante, pois a polimerização não afeta o anel aromático. Observa-se nas Figs. 6, 10 e 14 a boa concordância entre as medidas de conversão por gravimetria e as medidas de conversão obtidas diretamente dos dois citados picos dos espectros Raman.



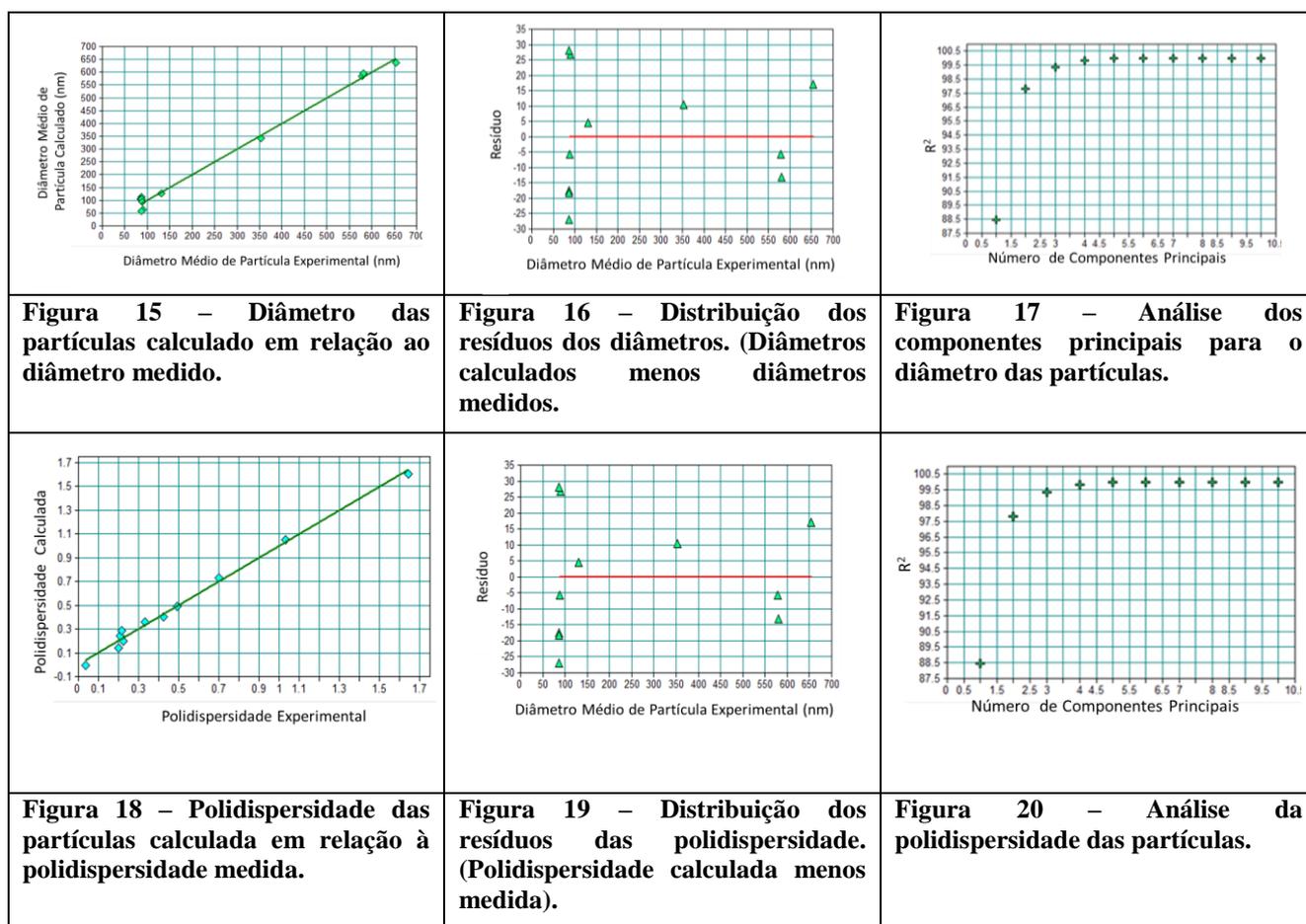
Nas Figs. 3, 7 e 11 pode-se observar a redução da área sob o pico  $1631\text{ cm}^{-1}$  referente à ligação C=C, o que indica a evolução da polimerização (transformação do monômero em polímero). Observa-se também que o pico  $1002\text{ cm}^{-1}$ , relacionado com o anel aromático presente no monômero e também no polímero, mantém-se praticamente constante. A variação na área desse pico pode ser explicada pela alguma perda de monômero por evaporação e outros ruídos.



Nas Figs. 4, 8 e 12, pode-se observar os gráficos em 2D que mostram, além da variação na composição da amostra ao longo do tempo, também uma inclinação nos espectros, entre os valores de número de onda  $260\text{ cm}^{-1} <\lambda < 700\text{ cm}^{-1}$ , que podem ser relacionados com a variação no diâmetro médio das partículas.



Em geral, espera-se que o processo de polimerização em miniemulsão não mostre nenhuma variação no diâmetro das partículas durante o processo; no entanto, podem-se observar nas Fig. 5, 9 e 13, que há uma redução brusca no diâmetro médio (medido por DLS) após o início das reações. Os três ensaios foram realizados utilizando-se a mesma concentração de lauril sulfato de sódio (emulsificante) e de persulfato de potássio (iniciador). Cabe aqui ressaltar que no Ensaio 2 o início da conversão se dá após um intervalo de tempo maior, quando comparado com os ensaios 1 e 3, pois o iniciador foi acrescentado na miniemulsão monomérica antes do aquecimento do meio reacional, enquanto que nos outros dois ensaios, o iniciador foi adicionado apenas no momento em que a temperatura do meio reacional atingiu  $70^{\circ}\text{C}$ . A concentração de lauril sulfato de sódio necessária para recobrir as gotas de monômero emulsionadas foi previamente estimada em  $22.7\text{ mM}$  [3] e a concentração efetivamente utilizada foi  $16.0\text{ mM}$ , ou seja, a concentração está certamente abaixo da CMC. Observou-se uma variação na polidispersidade da distribuição de tamanhos das partículas/gotas, sendo maior no início da reação e menor no final da polimerização. Isso explicaria a redução no diâmetro médio das partículas. No entanto, ainda cabe aqui uma investigação mais aprofundada sobre essa variação no diâmetro que se observou no início da polimerização. Isso será realizado através de análise micrográfica das partículas formadas juntamente com o estudo da estabilidade da miniemulsão monomérica, que será objeto dos próximos passos desse projeto.



Com os dados de diâmetro médio das partículas medidos *off-line* por DLS e utilizando-se a faixa de número de onda dos espectros Raman citada anteriormente ( $260\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ ), realizou-se uma análise de componentes principais, e a posterior determinação de um modelo de regressão multivariada para prever o diâmetro a partir dos componentes principais. As Fig 15 a 17 mostram que com três componentes principais obteve-se um ajuste com  $R^2 = 99.4\%$  para o modelo de calibração para o diâmetro médio das partículas. As Fig. 18 a 20 mostram que, também com três componentes principais, obtém-se um bom ajuste para prever o valor da polidispersidade da distribuição de tamanhos das partículas, com  $R^2 = 99.24\%$ , usando os dados de diâmetro médio e polidispersidade das partículas para a reação R2.

### Conclusão

Neste trabalho foram comparadas as medições de conversão (gravimetria e Raman) e tamanho de partículas (DLS) com as medições obtidas através de calibrações multivariadas a partir dos espectros Raman. Os resultados obtidos comprovam que as técnicas utilizadas são eficazes para o monitoramento das reações de polimerização em miniemulsão, de maneira similar ao verificado, em trabalhos anteriores<sup>[4]</sup> do grupo para reações de polimerização em emulsão convencional.

### Agradecimentos

Ao CNPQ, CAPES e FAPESP pelo auxílio financeiro que permitiu a execução desse trabalho.

### Referências

- ASUA, J. M. Miniemulsion Polymerization. Prog. Polym. Sci., v. 27, p. 1283-1346, 2002.
- WORKMAN, Jerry. The Handbook of Organic Compounds: NIR, IR, Raman, and UV-Vis Spectra Featuring Polymers and Surfactants. 2001, Elsevier.
- Berg, J. C. An Introduction to Interfaces and Colloids. The Bridge to Nanoscience. World Scientific, Singapore, 2010.
- Ambrogio, P. M. N., Chicoma, D., Carranza, V., Sayer, C., Giudici, R. In line monitoring of PS and PMMA particle size in conventional and emulsifier-free emulsion polymerization by FT-Raman spectroscopy. Abstract. EMULSIFICATION- Modeling, Technologies and Applications, Lyon. 2012.