



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

SAMARA BOAVENTURA DE MORAES

**POLIMERIZAÇÃO VIA RADICAL LIVRE MEDIADA POR NITRÓXIDOS
EM EMULSÃO E MINIEMULSÃO A BAIXAS TEMPERATURAS**

**NITROXIDE MEDIATED RADICAL POLYMERIZATION IN EMULSION
AND MINIEMULSION AT LOW TEMPERATURES**

CAMPINAS

2017

SAMARA BOAVENTURA DE MORAES

**POLIMERIZAÇÃO VIA RADICAL LIVRE MEDIADA POR NITRÓXIDOS
EM EMULSÃO E MINIEMULSÃO A BAIXAS TEMPERATURAS**

**NITROXIDE MEDIATED RADICAL POLYMERIZATION IN EMULSION
AND MINIEMULSION AT LOW TEMPERATURES**

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Thesis presented to the Faculty of Chemical Engineering of the University of Campinas in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor in Chemical Engineering.

Orientadora: Profa. Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona

Aluna: Samara Boaventura de Moraes

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À
VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA PELA
ALUNA SAMARA BOAVENTURA DE
MORAES, E ORIENTADA PELA PROF(A).
DR(A). LILIANE MARIA FERRARESO LONA.

CAMPINAS

2017

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): FAPESP, 2012/21740-0

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

M791p Moraes, Samara Boaventura de, 1989-
Polimerização via radical livre mediada por nitróxidos em emulsão e
miniemulsão a baixas temperaturas / Samara Boaventura de Moraes. –
Campinas, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: Liliane Maria Ferrareso Lona.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de
Engenharia Química.

1. Poliestireno. 2. Polimerização. 3. Polimerização em emulsão. I. Lona,
Liliane Maria Ferrareso, 1966-. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Nitroxide mediated radical polymerization in emulsion and
miniemulsion at low temperatures

Palavras-chave em inglês:

Polystyrene

Polymerization

Emulsion polymerization

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Doutora em Engenharia Química

Banca examinadora:

Liliane Maria Ferrareso Lona [Orientador]

Elizabeth Fátima de Souza

Lucia Helena Innocentini Mei

Natália Valenga Parizotto

Maria Ingrid Rocha Barbosa Schiavon

Data de defesa: 27-03-2017

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Folha de aprovação

Tese de doutorado defendida por Samara Boaventura de Moraes e aprovada em 27 de março de 2017 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Liliane Maria Ferrareso Lona
Prof. Dr^a. – Orientadora

Elizabeth Fátima de Souza
Prof. Dr^a. (titular)

Lucia Helena Innocentini Mei
Prof. Dr^a. (titular)

Natália Valenga Parizotto
Prof. Dr^a. (titular)

Maria Ingrid Rocha Barbosa Schiavon
Dr^a. (titular)

A ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica da aluna.

Aos meus pais Mario e Elza e aos meus
sobrinhos Renan, Andressa e Murilo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela oportunidade concedida, e que na sua infinita bondade me deu a necessária coragem para atingir meu objetivo.

À Profa. Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona, por ter aceitado me orientar neste trabalho de doutorado, por toda a paciência, apoio e incentivo durante esse período. Ao longo desse período foi muito mais do que uma orientadora, me faltam palavras para expressar minha gratidão e carinho. Obrigada pela amizade e principalmente pela confiança em mim depositada.

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro e pela bolsa de doutorado concedida para desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais, Mario e Elza, por todo o carinho, apoio e incentivo que sempre demonstraram. As minhas irmãs Telma e Daniela, por estarem sempre ao meu lado, me incentivando. E aos meus cunhados Fabio e Claudio, por todo o apoio. Aos meus sobrinhos Renan, Andressa e Murilo por serem pessoas tão especiais e que estão sempre torcendo por mim.

Aos meus amigos Núria, Rodrigo, Telma, Joice e Sabrina, pela amizade, pelos momentos de descontração e por todo o conhecimento compartilhado, a ajuda de vocês foi de extrema importância para o desenvolvimento deste trabalho. E à Tati pela amizade e por toda a ajuda disponibilizada durante o trabalho.

À Vivian, minha psicóloga, por todo o apoio emocional e todos os conselhos.

Aos colegas do LASSPQ, pelo conhecimento compartilhado.

À Beth, minha orientadora da graduação, que sempre me incentivou e esteve presente em todos os momentos da minha formação. Obrigada pela amizade e confiança.

Aos professores constituintes da banca da Qualificação I e Qualificação II, pelas dicas e pelos conselhos. E aos funcionários e professores da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

À PUC-Campinas, em especial a Profa. Dra. Alessandra e Profa. Dra. Elizabeth, por disponibilizar a infra estrutura para que fosse realizadas análises de UV-vis. Agradeço também ao Henrique que sempre me recebeu muito bem no laboratório.

Ao pessoal do LRAC e da Central Analítica pelas análises. E ao Fernando pelas análises de GPC.

A UNICAMP, em especial a Faculdade de Engenharia Química pela infraestrutura concedida para desenvolvimento do trabalho. À todos que contribuíram no desenvolvimento deste trabalho.

“Quando nada parecer dar certo, verei o cortador de pedras martelando sua rocha por cem vezes, sem que uma única rachadura apareça. Mas na centésima primeira martelada verei a pedra se abrindo em duas partes, e eu saberei que não foi aquela que conseguiu isto, mas todas as que vieram antes”.

(Jacob Rus)

RESUMO

A polimerização controlada visa produzir polímeros com distribuições de massas molares estreitas e polidispersidade próximas de 1,0. Dentre as técnicas de polimerização controlada disponíveis, uma das mais utilizadas é a polimerização mediada por nitroxídeos (NMRP), sendo uma técnica versátil, efetiva, de fácil aplicação, e baixo custo. Um dos radicais nitroxídeos mais utilizados é o 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil (TEMPO). O desenvolvimento dessa técnica em sistemas heterogêneos, como por exemplo, em emulsão, é um grande desafio, uma vez que quando se utiliza o TEMPO, é necessário utilizar elevadas temperaturas ($\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$) para que ocorra a reação, porém a reação em emulsão ocorre em meio aquoso, sendo a temperatura de ebulição da água $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Desta forma, seria necessário utilizar um sistema pressurizado, quando se utiliza TEMPO, a fim de viabilizar a polimerização, o que encareceria o processo. Este trabalho tem por objetivo principal estudar o sistema de polimerização em emulsão utilizando NMRP e TEMPO em temperaturas inferiores a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ adicionando bicarbonato de sódio ao meio reacional. A fim de entender o efeito cinético do bicarbonato de sódio na polimerização, além da polimerização em emulsão, foram realizadas também polimerização em massa e miniemulsão. Resultados obtidos para as polimerizações em massa através de análise gravimétrica, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman com transformada de Fourier (FT-Raman) e análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) mostram que não há interferência da presença do bicarbonato de sódio ao meio reacional. Na polimerização em emulsão controlada, com TEMPO, em temperaturas inferiores a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a reação não ocorreu. Quando foi adicionado bicarbonato de sódio ao meio reacional, foi possível obter elevadas taxas de conversão, indicando um efeito significativo do bicarbonato de sódio na cinética da reação quando esta ocorre em emulsão. Análises de UV-vis indicam que o TEMPO tende a ser consumido rapidamente em meio ácido. Em meio ácido ocorre a protonação da molécula de TEMPO com íons H^+ . Essas moléculas protonadas podem reagir com radicais do iniciador e cadeia polimérica, agindo como inibidor da reação. Em meio neutro não há protonação da molécula de TEMPO, o que pode ser um fator importante para que a reação em emulsão ocorra quando é adicionado o bicarbonato de sódio ao meio reacional. Nas polimerizações em miniemulsão, não foi observado o mesmo efeito que o bicarbonato de sódio apresenta na polimerização em emulsão, ou seja, as conversões obtidas foram muito baixas para temperatura abaixo de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, tanto para a polimerização controlada apenas com TEMPO quanto para a polimerização controlada com TEMPO e bicarbonato de sódio, indicando que a polimerização, neste caso, não ocorre.

Palavras-chave: poliestireno, polimerização em massa, polimerização em miniemulsão, polimerização em emulsão, radicais nitroxídeos.

ABSTRACT

The controlled polymerization is aimed at producing polymers with narrow molar mass distributions and polydispersity close to 1.0. Among the polymerization techniques available, one of the most commonly used is the nitroxide mediated radical polymerization (NMRP), being a versatile technique, effective, easy to apply, low cost. One of the most commonly used nitroxide radicals is 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinoxyl (TEMPO). The development of this technique in heterogeneous systems, such as emulsion, is a great challenge, since when TEMPO is used, it is necessary high temperatures (~ 120 °C), but in emulsion the reaction takes place in aqueous medium and the boiling temperature of the water is 100 °C, ie, it would be necessary to use a pressurized system when using TEMPO. The main purpose of this work is to study the emulsion polymerization system using NMRP and TEMPO at temperatures below 100 °C by adding sodium bicarbonate to the reaction medium. In order to understand the kinetic effect of sodium bicarbonate on polymerization, besides emulsion polymerization, mass polymerization and miniemulsion were also carried out. Results obtained for mass polymerization through gravimetric analysis, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Fourier transform Raman spectroscopy (FT-Raman) and differential scanning calorimetry (DSC) analyzes show no interference of sodium bicarbonate to the reaction medium. In the controlled emulsion polymerization with TEMPO at temperatures below 100 °C the reaction did not occur. When sodium bicarbonate was added to the reaction medium, it was possible to obtain high conversion rates, indicating a significant effect of sodium bicarbonate on the kinetics of the reaction when this occurs in emulsion. UV-vis analyzes indicate that TEMPO tends to be consumed rapidly in acid medium. In an acid environment, the protonation of the TEMPO molecule with H^+ ions occurs. These protonated molecules can react with radicals of the initiator and polymer chain, acting as reaction inhibitor. In neutral medium there is no protonation of TEMPO molecule, which may be an important factor for the emulsion reaction to occur when sodium bicarbonate is added to the reaction medium. In the miniemulsion polymerizations, the conversions obtained were very low at a temperature below 100 °C, for both polymerization with TEMPO and polymerization controlled with TEMPO and sodium bicarbonate, indicating that the polymerization, in this case, does not occur.

Keywords: polystyrene, bulk polymerization, miniemulsion polymerization, emulsion polymerization, nitroxides radicals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Publicação de artigos na área de polimerização em emulsão utilizando a polimerização mediada por nitróxidos.	30
Figura 3.2	Mecanismo cinético envolvido em polimerização via radical livre.	31
Figura 3.3	Esquema envolvendo o equilíbrio dinâmico entre os radicais em propagação e as espécies dormentes.	32
Figura 3.4	Equilíbrio dinâmico entre espécies dormentes e cadeias ativas entre a molécula de TEMPO e um radical R.	33
Figura 3.5	Fórmula estrutural do 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil (TEMPO).	34
Figura 3.6	Estrutura de alguns radicais nitróxidos utilizados em polimerização mediada por nitróxidos (NMRP).	35
Figura 3.7	Fórmula estrutural do dodecil sulfato de sódio (SDS).	38
Figura 3.8	Representação de uma micela.	38
Figura 4.9	Representação da fórmula estrutural do iniciador tert-butilperóxido-2-etilhexil carbonato (TBEC).	45
Figura 4.10	Representação da fórmula estrutural do iniciador persulfato de potássio (KPS).	45
Figura 4.11	Representação da fórmula estrutural do iniciador 2,2' – azobis-isobutironitrila (AIBN).	45
Figura 4.12	Fotografia de uma etapa de lavagem do estireno.	46
Figura 4.13	Fotografia das ampolas conectadas a linha de vácuo (a) e as ampolas dentro do banho com circulação de fluido (b).	48
Figura 5.14	Resultados de conversão <i>versus</i> tempo, da duplicata da polimerização em massa convencional de PS à 125 °C.	62
Figura 5.15	Resultados de conversão <i>versus</i> tempo, da duplicata da polimerização em massa controlada, sem NaHCO ₃ , de PS à 125 °C.	63
Figura 5.16	Resultados de conversão <i>versus</i> tempo, da duplicata da polimerização em massa controlada, com NaHCO ₃ , de PS à 125 °C.	64

Figura 5.17	Resultados de conversão <i>versus</i> tempo de polimerização em massa convencional e controlada, com e sem NaHCO ₃ , de PS à 125 °C.	65
Figura 5.18	ln (M ₀ /M) <i>versus</i> tempo para a polimerização em massa convencional de PS à 125 °C.	67
Figura 5.19	ln (M ₀ /M) <i>versus</i> tempo para a polimerização em massa controlada, com e sem NaHCO ₃ , de PS à 125 °C.	67
Figura 5.20	Resultados de conversão <i>versus</i> tempo de polimerização em massa controlada, com e sem NaHCO ₃ , e convencional de PS à 90 °C.	68
Figura 5.21	Resultados de conversão <i>versus</i> tempo de polimerização em massa controlada, com e sem NaHCO ₃ , e convencional de PS à 90 °C, utilizando concentração de iniciador igual a 0,144 mol/L.	70
Figura 5.22	Massa molar numérica média <i>versus</i> conversão da polimerização em massa convencional e controlada com e sem NaHCO ₃ de PS à 125 °C.	71
Figura 5.23	Massa molar numérica média <i>versus</i> conversão da polimerização em massa controlada, com e sem NaHCO ₃ , de PS à 125 °C.	72
Figura 5.24	Índice de polidispersidade <i>versus</i> conversão da polimerização em massa convencional e controlada, com e sem NaHCO ₃ , de PS à 125 °C.	73
Figura 5.25	Curva de DSC do PS obtido por polimerização em massa convencional e controlada, com e sem NaHCO ₃ à 125 °C.	74
Figura 5.26	Espectro de infravermelho do poliestireno, obtido através da polimerização em massa a 125 °C.	75
Figura 5.27	Espectro de infravermelho do poliestireno, obtido através da polimerização em massa controlada a 125 °C.	77
Figura 5.28	Espectro de infravermelho do poliestireno obtido através da polimerização em massa controlada, com NaHCO ₃ , a 125 °C.	78

Figura 5.29	Espectro de infravermelho do poliestireno obtido através da polimerização em massa convencional e controlada, com e sem NaHCO ₃ , a 125 °C.....	79
Figura 5.30	Espectro FT-Raman do poliestireno, obtido através da polimerização em massa convencional, controlada sem NaHCO ₃ e controlada com NaHCO ₃ , a 125 °C.	80
Figura 5.31	Perfil de conversão <i>versus</i> o tempo da polimerização convencional em emulsão de PS à 95 °C, com e sem NaHCO ₃ , utilizando sistema fechado.	82
Figura 5.32	Perfil de pH <i>versus</i> o tempo da polimerização convencional em emulsão de PS à 95 °C, com e sem NaHCO ₃ , utilizando sistema fechado.....	83
Figura 5.33	Perfil de pH <i>versus</i> a conversão da polimerização convencional em emulsão de PS à 95 °C, com NaHCO ₃ , utilizando sistema fechado...	84
Figura 5.34	Perfil de temperatura <i>versus</i> o tempo da polimerização convencional em emulsão de PS à 95 °C, com e sem NaHCO ₃ , utilizando sistema fechado.	85
Figura 5.35	Perfil de temperatura <i>versus</i> tempo da polimerização convencional, com e sem NaHCO ₃ , em emulsão de PS à 90 °C, utilizando sistema aberto.	86
Figura 5.36	Perfil de conversão <i>versus</i> tempo da polimerização convencional, com e sem NaHCO ₃ , em emulsão de PS à 90 °C, utilizando sistema aberto.	87
Figura 5.37	Perfil de pH <i>versus</i> tempo da polimerização convencional, com e sem NaHCO ₃ , em emulsão de PS à 90 °C, utilizando sistema aberto.	88
Figura 5.38	Perfil de conversão <i>versus</i> tempo da polimerização controlada, com TEMPO, de estireno à 90 °C.....	89
Figura 5.39	Perfil de pH <i>versus</i> tempo para a reação de polimerização controlada, com TEMPO, de estireno à 90 °C.....	90

Figura 5.40	Perfil de temperatura <i>versus</i> tempo para a reação de polimerização em emulsão controlada, com TEMPO, de estireno à 90 °C.....	91
Figura 5.41	Perfil de conversão <i>versus</i> tempo da polimerização controlada em emulsão de PS à 90 °C, com NaHCO ₃ , utilizando sistema aberto.	92
Figura 5.42	Perfil de pH <i>versus</i> tempo da polimerização controlada em emulsão de PS à 90 °C, com NaHCO ₃ , utilizando sistema aberto.	93
Figura 5.43	Perfil de temperatura <i>versus</i> tempo da polimerização controlada em emulsão de PS à 90 °C, com NaHCO ₃ , utilizando sistema aberto.	94
Figura 5.44	ln (M ₀ /M) <i>versus</i> tempo para a polimerização em emulsão convencional de PS à 90 °C.	95
Figura 5.45	ln (M ₀ /M) <i>versus</i> tempo para a polimerização em emulsão controlada com NaHCO ₃ de PS à 90 °C.....	96
Figura 5.46	Espectros UV-vis, em diferentes tempos, da amostra de solução aquosa de TEMPO 0,2 mol/L, a uma temperatura de 90 °C (condição 1).	98
Figura 5.47	Comparação dos valores de absorbância da amostra de solução aquosa de TEMPO 0,2 mol/L, com alíquotas retiradas em diferentes tempos, no comprimento de onda típico do TEMPO, corrigindo-se as diferenças na posição da linha de base do espectro UV-vis obtido.....	99
Figura 5.48	Espectros UV-vis, em diferentes tempos, da amostra de solução aquosa de TEMPO 0,2 mol/L e KPS 0,1 mol/L, a uma temperatura de 90 °C (condição 2).	100
Figura 5.49	Comparação dos valores de absorbância da amostra de solução aquosa de TEMPO 0,2 mol/L e KPS 0,1 mol/L, com alíquotas retiradas em diferentes tempos, no comprimento de onda típico do n-oxoamônio, corrigindo-se as diferenças na posição da linha de base do espectro UV-vis obtido.	101

Figura 5.50	Reação de protonação da molécula de TEMPO e decomposição. (Adaptado de Ma, 2010).	102
Figura 5.51	Espectros UV-vis, em diferentes tempos, da amostra de solução aquosa de TEMPO 0,2 mol/L, KPS 0,1 mol/L e SDS 0,12 mol/L, a uma temperatura de 90 °C (condição 3).	102
Figura 5.52	Comparação dos valores de absorbância da amostra de solução aquosa de TEMPO 0,2 mol/L, KPS 0,1 mol/L e SDS 0,12 mol/L, com alíquotas retiradas em diferentes tempos, no comprimento de onda típico do n-oxoamônio, corrigindo-se as diferenças na posição da linha de base do espectro UV-vis obtido.	103
Figura 5.53	Espectros UV-vis, em diferentes tempos, da amostra de solução aquosa de TEMPO 0,2 mol/L, KPS 0,1 mol/L e NaHCO ₃ , a uma temperatura de 90 °C (condição 4).	104
Figura 5.54	Comparação dos valores de absorbância da amostra de solução aquosa de TEMPO 0,2 mol/L, KPS 0,1 mol/L e NaHCO ₃ , com alíquotas retiradas em diferentes tempos, no comprimento de onda típico do n-oxoamônio, corrigindo-se as diferenças na posição da linha de base do espectro UV-vis obtido.	105
Figura 5.55	Espectros UV-vis, em diferentes tempos, da amostra de solução aquosa de TEMPO 0,2 mol/L e NaHCO ₃ , a uma temperatura de 90 °C (condição 5).	106
Figura 5.56	Comparação dos valores de absorbância da amostra de solução aquosa de TEMPO 0,2 mol/L e NaHCO ₃ , com alíquotas retiradas em diferentes tempos, no comprimento de onda típico do TEMPO, corrigindo-se as diferenças na posição da linha de base do espectro UV-vis obtido.....	107
Figura 5.57	Espectros UV-vis, em diferentes tempos, da amostra de solução aquosa de TEMPO 0,2 mol/L, a temperatura ambiente (25 °C) (condição 6).....	108

Figura 5.58	Comparação dos valores de absorbância da amostra de solução aquosa de TEMPO 0,2 mol/L, com alíquotas retiradas em diferentes tempos, no comprimento de onda típico do TEMPO, corrigindo-se as diferenças na posição da linha de base do espectro UV-vis obtido.....	108
Figura 5.59	Espectros UV-vis, em diferentes tempos, da amostra de solução aquosa de TEMPO 0,2 mol/L e KPS 0,1 mol/L, a temperatura ambiente (25 °C) (condição 7).....	109
Figura 5.60	Comparação dos valores de absorbância da amostra de solução aquosa de TEMPO 0,2 mol/L e KPS 0,1 mol/L, com alíquotas retiradas em diferentes tempos, no comprimento de onda típico do n-oxoamônio, corrigindo-se as diferenças na posição da linha de base do espectro UV-vis obtido.....	110
Figura 5.61	Espectros UV-vis, em diferentes tempos, da amostra de solução aquosa de TEMPO 0,2 mol/L, KPS 0,1 mol/L e NaHCO ₃ a temperatura ambiente (25 °C) (condição 8).....	111
Figura 5.62	Comparação dos valores de absorbância da amostra de solução aquosa de TEMPO 0,2 mol/L, KPS 0,1 mol/L e NaHCO ₃ , com alíquotas retiradas em diferentes tempos, no comprimento de onda típico do n-oxoamônio, corrigindo-se as diferenças na posição da linha de base do espectro UV-vis obtido.	112
Figura 5.63	Espectros UV-vis, em diferentes tempos, da amostra de solução aquosa de TEMPO 0,2 mol/L e NaHCO ₃ a temperatura ambiente (25 °C) (condição 9).....	113
Figura 5.64	Comparação dos valores de absorbância da amostra de solução aquosa de TEMPO 0,2 mol/L e NaHCO ₃ , com alíquotas retiradas em diferentes tempos, no comprimento de onda típico do TEMPO, corrigindo-se as diferenças na posição da linha de base do espectro UV-vis obtido.....	113
Figura 5.65	Raio da partícula <i>versus</i> tempo da polimerização convencional, com e sem NaHCO ₃ , em emulsão de PS à 90 °C.	115

Figura 5.66	Polidispersidade <i>versus</i> tempo da polimerização convencional, com e sem NaHCO ₃ , em emulsão de PS à 90 °C.	115
Figura 5.67	Raio da partícula <i>versus</i> tempo da polimerização controlada, com NaHCO ₃ , em emulsão de PS à 90 °C.....	117
Figura 5.68	Polidispersidade <i>versus</i> tempo da polimerização controlada, com NaHCO ₃ , em emulsão de PS à 90 °C.....	117
Figura 5.69	Distribuição do raio médio das partículas para as polimerizações em emulsão convencional, com e sem NaHCO ₃ e controlada com NaHCO ₃ de PS à 90 °C.	118
Figura 5.70	Massa molar numérica média (Mn) e massa molar mássica (Mw) média <i>versus</i> tempo, da polimerização em emulsão convencional, com e sem NaHCO ₃ , de PS à 90 °C.....	120
Figura 5.71	Índice de polidispersidade <i>versus</i> tempo, da polimerização em emulsão convencional, com e sem NaHCO ₃ , de PS à 90 °C.	121
Figura 5.72	Massa molar numérica média e massa molar mássica média <i>versus</i> tempo, da polimerização em emulsão controlada, com NaHCO ₃ , de PS à 90 °C.	122
Figura 5.73	Índice de polidispersidade <i>versus</i> tempo, da polimerização em emulsão controlada, com NaHCO ₃ , de PS à 90 °C.	123
Figura 5.74	Perfil de conversão <i>versus</i> tempo da polimerização convencional em miniemulsão de estireno a 90 °C.....	125
Figura 5.75	Perfil de pH <i>versus</i> tempo da polimerização convencional em miniemulsão de estireno a 90 °C.....	126
Figura 5.76	Perfil de temperatura <i>versus</i> tempo da polimerização convencional em miniemulsão de estireno a 90 °C.....	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1	Algumas propriedades do iniciador TBEC, KPS e AIBN (25 °C).	44
Tabela 4.2	Condições de reação utilizadas na polimerização em emulsão convencional, com e sem NaHCO ₃	50
Tabela 4.3	Condições de reação utilizadas na polimerização em emulsão controlada, com e sem NaHCO ₃	50
Tabela 4.4	Condições de reação utilizadas na polimerização em miniemulsão convencional.....	52
Tabela 4.5	Condições de reação utilizadas na polimerização em miniemulsão controlada, com e sem NaHCO ₃	52
Tabela 5.6	Grupos funcionais identificados na amostra de poliestireno, obtido através da polimerização convencional em massa a 125 °C.	76
Tabela 5.7	Condições experimentais utilizadas nas análises de UV-vis, para amostras de TEMPO, bicarbonato de sódio, dodecilsulfato de sódio e persulfato de potássio, preparadas a temperaturas de 90 °C.	97
Tabela 5.8	Condições experimentais utilizadas nas análises de UV-vis, para amostras de TEMPO, bicarbonato de sódio e persulfato de potássio, preparadas a temperaturas de 25 °C.	97

LISTA DE SIGLAS

AIBN – 2,2' – azobis-isobutironitrila

ATRP – Polimerização radicalar por transferência de átomo catalisada por metal

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

FRP – Polimerização via radical livre

FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

FT-Raman – Espectroscopia Raman com transformada de Fourier

GPC – Cromatografia de permeação em gel

KPS – Persulfato de potássio

NMRP – Polimerização mediada por nitróxidos

PDI – Índice de polidispersidade

PS – Poliestireno

RAFT – Polimerização por transferência reversível de cadeia adição-fragmentação

RDRP – Polimerização radicalar via desativação reversível

SDS – Dodecilsulfato de sódio

TBEC – Tert-butilperóxido-2-etilhexil carbonato

TEMPO – 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil

Tg – Temperatura de transição vítrea

THF – Tetrahidrofurano

UV-vis – Ultravioleta visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
2. OBJETIVOS.....	25
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
3.1. Introdução	27
3.2. Diferenças entre a polimerização via radical livre e polimerização via radical livre controlada	30
3.3. Polimerização radicalar via desativação reversível (RDRP)	31
3.4. Polimerização mediada por nitróxidos	33
3.5. – Polimerização mediada por nitróxidos em emulsão	36
3.6. Polimerização em emulsão.....	37
3.7. Polimerização em massa	40
3.8. Polimerização em miniemulsão	41
4. MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1. Material	43
4.2. Polimerização.....	46
4.2.1. Purificação do monômero	46
4.2.2. Polimerização em massa	47
4.2.3. Polimerização em emulsão	49
4.2.4. Polimerização em miniemulsão.....	50
4.3. Técnicas de caracterização.....	52
4.3.1. Análise gravimétrica.....	53
4.3.2. Cromatografia de permeação em gel (GPC)	55
4.3.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	55
4.3.4. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	56
4.3.5. Espectroscopia Raman com transformada de Fourier (FT-RAMAN)	57

4.3.6. Espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-vis).....	58
4.3.7. Análise de tamanho de partícula.....	59
5. RESULTADOS.....	61
5.1. Polimerização em massa	61
5.1.1. Análise gravimétrica.....	61
5.1.2. Cromatografia de permeação em gel (GPC)	71
5.1.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	73
5.1.4. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	75
5.1.5. Espectroscopia Raman com transformada de Fourier (FT-Raman)	79
5.2. Polimerização em emulsão.....	81
5.2.1. Análise gravimétrica.....	81
5.2.2. Análise de espectroscopia no UV-visível (UV-vis).....	96
5.2.3. Análise do tamanho de partícula.....	114
5.2.4. Cromatografia de permeação em gel (GPC)	119
5.3. Polimerização em miniemulsão	124
6. CONCLUSÕES	129
7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	131
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	132

1. INTRODUÇÃO

A polimerização via radical livre (do inglês *Free Radical Polymerization*, FRP) é um dos processos mais utilizados comercialmente na produção de polímeros. Apresenta diversas vantagens, como por exemplo, tolerância à presença de impurezas e de água, versatilidade em relação às condições de reação, compatibilidade com a maioria dos monômeros, entre outras (MATYJASZEWSKI, 2003). Além de todas as vantagens já citadas, este processo apresenta um mecanismo cinético muito estudado, o qual pode ser representado basicamente em quatro etapas: iniciação, propagação, terminação e transferência de cadeia.

Apesar de todas as vantagens apresentadas pelo processo FRP, há também algumas limitações, como é o caso da falta de controle de alguns elementos-chave das estruturas macromoleculares, como massa molar, polidispersidade, arquitetura da cadeia e composição (MATYJASZEWSKI; SPANSWICK, 2005).

Para suprir as limitações apresentadas pelo processo FRP, surgiu a polimerização radicalar via desativação reversível (do inglês *Reversible Deactivation Radical Polymerization*, RDRP). Este método de polimerização consiste na adição de um agente controlador ao meio reacional, permitindo a obtenção de polímeros com distribuições estreitas de massa molar, polidispersidade próximo de 1, diferentes arquiteturas moleculares e copolímeros em bloco puros. Em termos de mecanismo de reação, a RDRP difere da FRP pelo processo de ativação reversível que ocorre, na polimerização controlada, através da adição de um agente controlador.

Existem alguns métodos de polimerização dentro do processo RDRP, sendo as principais a polimerização mediada por nitróxidos (do inglês *Nitroxide-Mediated Radical Polymerization*, NMRP); polimerização radicalar por transferência de átomo catalisada por metal (do inglês *Atom-Transfer Radical Polymerization*, ATRP) e polimerização por transferência reversível de cadeia de adição-fragmentação (do inglês *Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer*, RAFT).

Dentre essas técnicas, o processo NMRP foi o pioneiro, sendo descoberto por Georges *et al.* (1993), quando desenvolveu a polimerização de estireno na presença de peróxido de benzoíla e do radical nitróxido 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil (TEMPO).

Foi obtido poliestireno com massa molar crescendo linearmente com o tempo e índice de polidispersidade inferior à 1,3.

A NMRP é uma das técnicas mais efetivas e versáteis na obtenção de polímeros controlados (ZETTERLUND; OKUBO, 2007). O princípio básico do processo NMRP consiste em adicionar ao meio reacional um radical nitróxido (agente controlador), que transforma as cadeias ativas em espécies dormentes, através de um processo reversível. O controle do crescimento das cadeias poliméricas ocorre através do equilíbrio dinâmico entre as espécies dormentes e os radicais ativos em propagação (BRAUNECKER; MATYJASZEWSKI, 2007; BUTTÉ *et al.*, 1999).

Entre os radicais nitróxidos disponíveis, o agente 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil (TEMPO) é um dos radicais mais utilizados na NMRP. Entre suas vantagens se destacam o baixo custo, disponibilidade em quantidades comerciais e estabilidade.

A polimerização em meio heterogêneo, como, por exemplo, polimerização em emulsão e miniemulsão, são muito importantes. Dentre as vantagens que essas técnicas apresentam, uma das principais é o fato de serem conduzidas em água, sendo muito interessantes do ponto de vista econômico e ambiental (VAN HERK; MONTEIRO, 2002).

Na RDRP, a polimerização em meio heterogêneo tem sido pouco estudada. Até o momento, poucos trabalhos relacionados a este processo têm sido publicados. A maioria dos trabalhos encontrados na literatura utiliza o processo RAFT, uma técnica mais cara, na qual os agentes controladores são mais difíceis de serem obtidos. Há também diversos trabalhos que utilizam a técnica ATRP, uma técnica que apresenta como desvantagem a necessidade da remoção do catalisador de metal de transição após a polimerização.

Em relação à técnica NMRP, empregada a meio heterogêneo, existem alguns trabalhos disponíveis em literatura, sendo o grupo de Cunningham um dos mais produtivos na área de miniemulsão (CUNNINGHAM *et al.*, 2005, por exemplo). Já a polimerização em emulsão utilizando o processo NMRP é praticamente não descrita na literatura.

O 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil (TEMPO), um dos radicais nitróxidos mais empregado em NMRP, requer o emprego de altas temperaturas (aproximadamente 120

°C) para que ocorra a polimerização controlada. Porém, em altas temperaturas para realizar a polimerização em emulsão e miniemulsão é necessário utilizar um sistema pressurizado para evitar a perda de água do sistema reacional, uma vez que a temperatura empregada é maior que o ponto de ebulição da água, o que levaria a um maior custo no processo.

Existem diversos trabalhos disponíveis na literatura que buscam encontrar uma melhor rota na NMRP empregando baixas temperaturas. Porém, a maioria dos trabalhos está focada no desenvolvimento de novos radicais nitróxidos (PUTS; SOGAH, 1996; MIURA *et al.*, 2001; NICOLAS *et al.*, 2004; NICOLAS *et al.*, 2012; FARCET *et al.*, 2000, entre outros).

O grupo de Bernadette Charleux vem desenvolvendo trabalhos em polimerização controlada em meio heterogêneo utilizando um novo tipo de agente controlador denominado N-tert-butil-N-(1-dietilfosfono-2,2-dimetilpropil) (SG1 ou DEPN) (DIRE *et al.*, 2009; NICOLAS *et al.*, 2007). Temperaturas menores de operação foram efetivas com o uso deste novo agente controlador. Porém, esse reagente apresenta desvantagens, como por exemplo, custo elevado e indisponibilidade do reagente em quantidades comerciais, dificultando sua utilização em larga escala.

Em nosso grupo de pesquisa, Montezuma (2011) obteve polímeros controlados usando polimerização em emulsão em temperaturas inferiores a 100 °C através do uso do bicarbonato de sódio, porém não foi possível entender o motivo que tornou a reação possível, e nem saber se este tipo de reação também aconteceria em outros meios além da polimerização em emulsão.

Neste trabalho foi estudado, com detalhes, o processo NMRP em emulsão a temperaturas inferiores a 100 °C. Além disso, a pesquisa foi estendida para os sistemas em miniemulsão e em massa, com o objetivo de verificar se a adição de bicarbonato de sódio interfere ou não na cinética da reação.

Foi estudado o comportamento do TEMPO em diferentes sistemas, para avaliar como esse reagente é consumido ao longo do tempo. Os resultados obtidos indicam que o TEMPO tende a ser consumido de maneira muito rápida em meio ácido. Provavelmente, esse comportamento deve-se à protonação da molécula de TEMPO com íons H⁺. Além disso, em meio ácido, há a decomposição do TEMPO em duas

moléculas denominadas de n-oxoamônio e hidroxilamina, que podem gerar subprodutos, impedindo que a reação de polimerização ocorra, uma vez que essa reação de decomposição é irreversível a altas temperaturas. Quando o meio é neutralizado, o consumo de TEMPO ocorre também de maneira rápida, porém não ocorre a protonação da molécula de TEMPO. Isso pode ser um fator importante pra que a reação de polimerização ocorra.

Além do estudo do comportamento do consumo de TEMPO, foram realizadas análises de gravimetria, nas polimerizações em massa, emulsão e miniemulsão, para avaliar o perfil de conversão da polimerização; análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman por transformada de Fourier (FT-Raman) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), nas polimerizações em massa, para analisar uma possível interferência da presença do bicarbonato de sódio no meio reacional; cromatografia de permeação em gel (GPC), nas polimerizações em massa e emulsão, para analisar o perfil de massa molar obtidos para os polímeros sintetizados; análise de tamanho de partícula, nas polimerizações em emulsão, para avaliar a distribuição do tamanho das partículas e espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-vis) para analisar o comportamento do TEMPO em diferentes sistemas.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi o estudo da polimerização radicalar via desativação reversível, usando NMRP e as técnicas de emulsão, miniemulsão e massa a baixas temperaturas, TEMPO como agente controlador e NaHCO_3 para compreender como sua presença afeta a reação, principalmente em emulsão.

Os objetivos específicos são:

- polimerização em massa de estireno na presença de TEMPO e bicarbonato de sódio (NaHCO_3), a fim de verificar se há interferência ou não do bicarbonato na cinética da reação;
- caracterizar o polímero sintetizado via polimerização em massa por análise gravimétrica, para avaliar o perfil de conversão da reação, além de analisar uma possível interferência do bicarbonato de sódio na conversão do polímero. Cromatografia de permeação em gel (GPC), para avaliar o perfil de massa molar, assim como a polidispersidade, obtida para os polímeros sintetizados, além de confirmar ou não se os polímeros foram produzidos de maneira controlada. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia Raman com transformada de Fourier (FT-Raman) para analisar a formação de possíveis espécies na estrutura do poliestireno, devido à presença do bicarbonato de sódio e, calorimetria exploratória diferencial (DSC) para analisar se a presença do bicarbonato de sódio no meio reacional interfere na temperatura de transição vítrea (T_g) dos polímeros sintetizados;
- polimerização em emulsão e miniemulsão de estireno na presença de TEMPO e NaHCO_3 a baixas temperaturas;
- compreender como a presença do NaHCO_3 afeta a reação, correlacionar com o valor de pH, a concentração de NaHCO_3 , a polidispersidade do polímero formado e o tamanho das partículas de polímero, além de relacionar com o comportamento do TEMPO em diferentes meios (ácido, neutro, básico);
- caracterizar o polímero sintetizado via polimerização em emulsão e miniemulsão por análise gravimétrica para analisar o perfil de conversão da reação de polimerização, bem como avaliar uma possível interferência do bicarbonato de

sódio na conversão do polímero. GPC, para avaliar o perfil de massa molar e índice de polidispersidade obtido para os polímeros sintetizados, além de confirmar ou não se os polímeros foram produzidos de maneira controlada e, análise de tamanho de partícula, para avaliar a distribuição do tamanho de partícula presentes na reação de polimerização em emulsão.

- avaliar o comportamento do TEMPO em diferentes meios (ácido, neutro, básico) através de análises de espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-vis), para analisar como ocorre o consumo de TEMPO e como esse consumo pode afetar diretamente na reação de polimerização, além de estudar a formação de possíveis sub-produtos que possam interferir na reação de polimerização, principalmente em emulsão.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Introdução

A polimerização via radical livre (FRP), por apresentar diversas vantagens, como por exemplo, versatilidade em relação às condições de reação, é aplicável a grande maioria dos monômeros, entre outras, é um dos processos mais utilizados comercialmente na produção de polímeros. Apresenta um mecanismo cinético muito conhecido, que consiste basicamente em quatro etapas: iniciação, propagação, terminação e transferência de cadeia.

Apesar de todas as vantagens apresentadas pelo processo FRP, existem algumas limitações, como é o caso do controle de elementos chave da polimerização, como a distribuição de massa molar, índice de dispersividade (D), arquitetura e composição da cadeia. Para suprir tais limitações surgiu a polimerização radicalar via desativação reversível (RDRP), que consiste em produzir polímeros com distribuição de massa molar estreita, D próxima de 1, copolímeros em bloco bem definidos, cadeias poliméricas com funcionalização, entre outras características.

A RDRP é um processo relativamente novo, que tem despertado o interesse em vários grupos de pesquisa. O primeiro trabalho envolvendo a RDRP foi publicado em 1982, desenvolvido por Otsu e Yoshida, que utilizaram uma molécula denominada INIFERTER (iniciador-agente de transferência-terminador) introduzindo o conceito de desativação reversível de radicais em crescimento, diminuindo a terminação bimolecular. O interesse pela RDRP envolve tanto a área acadêmica quanto industrial (MATYJASZEWSKI *et al.*, 2000; BRAUNECKER; MATYJASZEWSKI, 2007).

Antes de surgir a RDRP, a técnica de polimerização utilizada para produzir polímeros com arquitetura controlada era a polimerização iônica (PAUL *et al.*, 1997; FOUASSIER, 1995). Normalmente utilizava-se a polimerização aniônica, capaz de produzir polímeros com propriedades controladas, porém com muitas limitações, uma vez que o processo de polimerização iônica é sensível a impurezas e tipo de solvente. Com isso, para utilizar esse tipo de processo é necessário empregar um ambiente altamente puro, tornando esse processo de alto custo e, conseqüentemente, pouco

utilizado comercialmente. Por isso, a RDRP, uma técnica versátil e fácil de ser empregada, tem sido uma importante alternativa à polimerização iônica.

Existem várias técnicas de polimerização via radical livre controlada, as principais delas são a polimerização mediada por nitróxidos (NMRP) (GEORGES *et al.*, 1993); polimerização radicalar por transferência de átomo catalisada por metal (ATRP) (WANG; MATYJASZEWSKI, 1995) e; polimerização por transferência reversível de cadeia de adição-fragmentação (RAFT) (LE *et al.*, 1998). Dentre esses processos, a NMRP foi a primeira técnica a ser descoberta, sendo desenvolvida por Georges *et al.* (1993), que desenvolveu a polimerização de estireno utilizando peróxido de benzoíla (BPO) como iniciador e, ao meio reacional adicionou o radical nitróxido 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil (TEMPO), que tem a função de atuar como agente controlador, permitindo a reação reversível entre espécie dormente e cadeia ativa, produzindo polímeros com propriedades controladas. Os resultados obtidos indicam a massa molar crescendo linearmente com o tempo e a polidispersidade abaixo de 1,5 (valor que caracteriza uma polimerização controlada, já que o limite entre a polimerização convencional e controlada é 1,5).

Em termos de mecanismo cinético, a RDRP difere da FRP por um processo reversível de ativação-desativação que ocorre na RDRP.

A técnica NMRP, foco principal desta revisão, pois é a técnica adotada neste trabalho, tem como princípio básico a adição de um radical nitróxido ao meio reacional, que irá capturar cadeias ativas transformando-as em espécies dormentes temporariamente, através de um processo reversível de ativação-desativação. A espécie dormente é ativada pelo radical polimérico, a cadeia ativa se propaga até que a mesma seja desativada à espécie dormente novamente. As espécies dormentes ficam impossibilitadas de se propagar, porém não ocorre terminação também. O processo de ativação-desativação tem como objetivo reverter as espécies dormentes em cadeias ativas através de adição de espécies capturantes. Quando a cadeia polimérica passa por frequentes ciclos de ativação-desativação durante todo o processo de polimerização, há a chance de que todas as cadeias poliméricas cresçam de maneira uniforme, apresentando tamanho de cadeias muito semelhantes e, conseqüentemente, polidispersidade muito baixa. O controle do crescimento das cadeias poliméricas ocorre

através de um equilíbrio dinâmico entre espécies dormentes e cadeias ativas que se encontram em propagação (BRAUNECKER; MATYJASZEWSKI, 2007).

A NMRP apesar de ser uma técnica muito versátil e estudada, apresenta inúmeras limitações quanto ao seu emprego. O TEMPO é o radical nitróxido mais empregado na NMRP, porém funciona bem apenas em monômeros estirênicos, além de serem necessárias altas temperaturas (aproximadamente 120 °C) de reação para que haja a polimerização. Com isso a utilização desta técnica em meios heterogêneos, como por exemplo, em polimerização em emulsão e miniemulsão, fica limitada, uma vez que esses processos de polimerização utilizam meio aquoso. A única forma de viabilizar o uso de TEMPO em sistemas heterogêneos apresentada na literatura é a utilização de sistemas pressurizados, que além de encarecer o processo, torna a emulsão instável (MAEHATA *et al.*, 2008; MARESTIN *et al.*, 1998).

Muitos trabalhos na área de polimerização controlada têm sido desenvolvidos com o intuito de utilizar novos radicais nitróxidos que permitam a polimerização de outros monômeros além dos estirênicos, além de viabilizar temperaturas mais baixas de polimerização. Porém esses novos radicais nitróxidos normalmente são de alto custo, além de não terem disponibilidade comercial, o que limita a utilização dos mesmos. Nicolas *et al.*, (2007); Dire *et al.*, (2009); Farcet *et al.*, (2000) são exemplos de trabalhos disponíveis em literatura que visam o desenvolvimento da polimerização mediada por nitróxidos com radicais nitróxidos alternativos ao TEMPO.

A polimerização em emulsão é uma das técnicas mais empregadas na produção de polímeros a nível industrial, com isso o desenvolvimento da polimerização em emulsão utilizando a técnica NMRP é de extrema importância a nível acadêmico e industrial. A publicação de trabalhos na área de polimerização NMRP em emulsão ainda é pequena, se comparada a outras áreas. A Figura 3.1 apresenta o número de publicações com as palavras chave *nitroxide mediated radical polymerization + emulsion*.

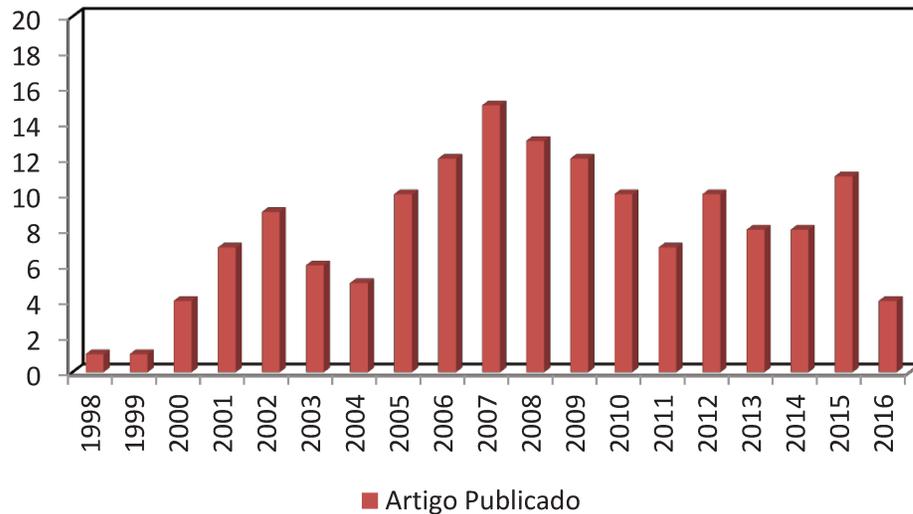


Figura 3.1 – Publicação de artigos na área de polimerização em emulsão utilizando a polimerização mediada por nitróxidos.

**Fonte: ISI Web of Science*

3.2. Diferenças entre a polimerização via radical livre e polimerização via radical livre controlada

A FRP e a RDRP apresentam o mesmo procedimento experimental e ocorrem pelo mesmo mecanismo de radical livre, além de serem aplicados a praticamente os mesmos monômeros. As principais diferenças entre a RDRP e a FRP são em relação à vida útil das cadeias em crescimento, que na FRP é da ordem de 1s e na RDRP é da ordem de 1h; em relação à etapa de iniciação, na FRP a iniciação é lenta e muitas vezes, ao final da reação, ainda há radical de iniciador não consumido, já na RDRP a iniciação é rápida e as cadeias tendem a crescer de maneira uniforme; em relação à terminação bimolecular, na FRP as cadeias poliméricas, praticamente todas, passam pelo processo de terminação bimolecular e, na RDRP essa etapa de terminação bimolecular é mínima, fazendo com que os efeitos difusionais sejam pequenos (GONÇALVES, 2006; MISHRA; KUMAR, 2012). Em relação ao mecanismo cinético, na FRP as etapas principais são iniciação, propagação, terminação e transferência de cadeia (Figura 3.2), na RDRP há também a etapa de ativação-desativação.

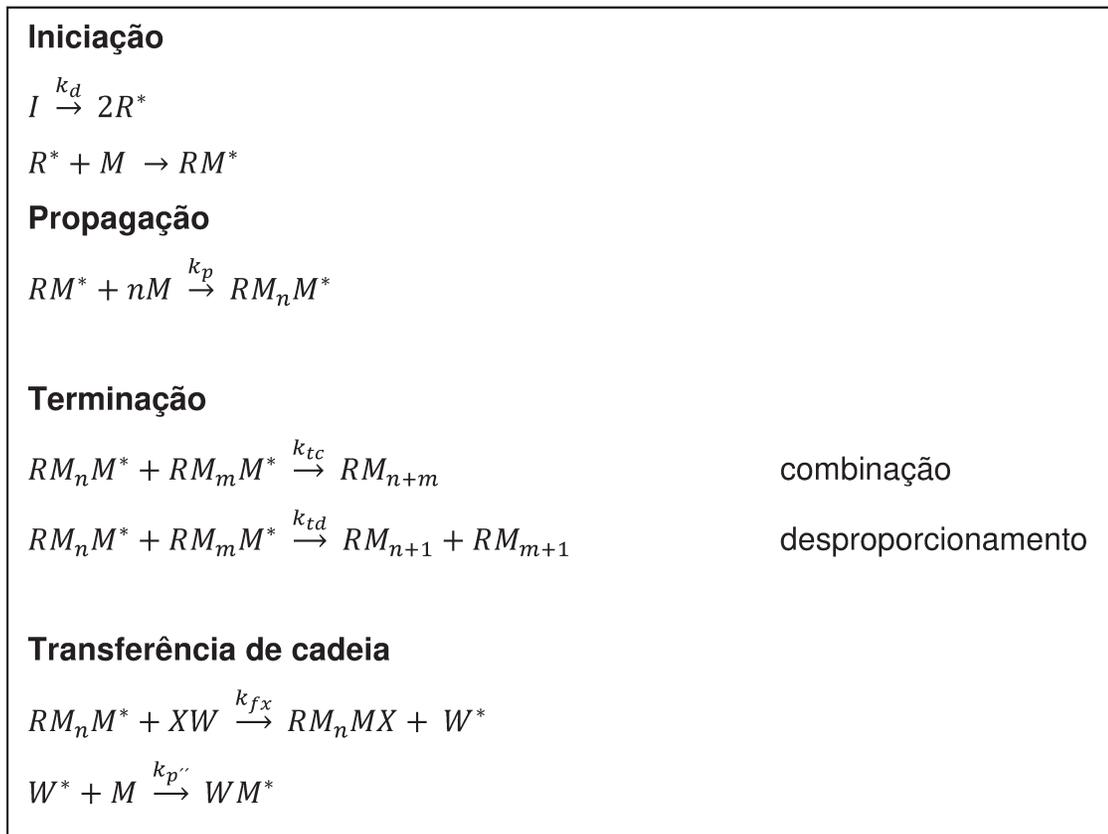


Figura 3.2 – Mecanismo cinético envolvido em polimerização via radical livre.

3.3. Polimerização radicalar via desativação reversível (RDRP)

A polimerização radicalar via desativação reversível (RDRP) visa produzir polímeros com propriedades controladas, sendo capaz de produzir polímeros com distribuição de massa molar estreita, baixa polidispersidade, cadeias poliméricas funcionalizadas, copolímeros em bloco bem definidos e diferentes morfologias (FLORENZANO, 2008).

Otsu e Yoshida (1982) foram os primeiros a publicarem um trabalho utilizando o processo de polimerização controlada. Eles introduziram o conceito de desativação reversível de radicais em crescimento com o objetivo de diminuir a terminação bimolecular, através da adição de uma molécula denominada INIFERTER.

Em relação aos mecanismos cinéticos envolvidos, a polimerização radicalar via desativação reversível apresenta cinco etapas principais: iniciação, propagação, terminação, transferência de cadeia e reação de ativação-desativação.

Na Figura 3.3 encontra-se um esquema representando o equilíbrio em uma reação de polimerização via radical livre controlada, onde P_n^\bullet é a cadeia ativa, X é o agente controlador, $P_n - X$ é a cadeia dormente, k_{deact} é a constante de desativação e k_{act} é a constante de ativação. Como pode ser observado, o equilíbrio está deslocado no sentido de “desativação”, com o objetivo de diminuir a concentração de radicais no meio reacional, a fim de evitar a etapa de terminação. Os radicais dormentes (desativados) são ativados durante a reação para que ocorra o crescimento das cadeias poliméricas de maneira controlada (BRAUNECKER & MATYJASZEWSKI, 2007).

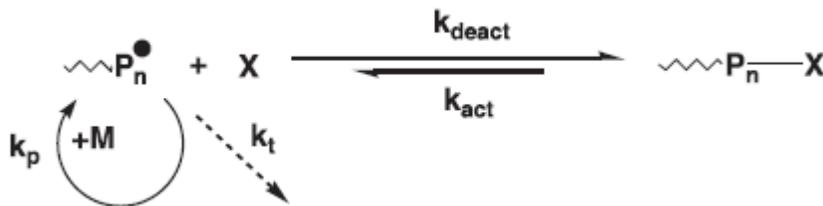


Figura 3.3 – Esquema representando o equilíbrio dinâmico entre os radicais em propagação e as espécies dormentes. Adaptado de BRAUNECKER & MATYJASZEWSKI, 2007.

Como já mencionado anteriormente, as principais técnicas de polimerização controlada empregadas são ATRP, RAFT e NMRP. A diferença entre estas técnicas está no equilíbrio entre as espécies dormentes e espécies ativas no meio reacional (BUTTÉ *et al.*, 1999; GRESZTA & MATYJASZEWSKI, 1997; GOTO & FUKUDA, 2004; ZHANG & RAY, 2001).

A técnica de polimerização controlada ATRP consiste em adicionar ao meio reacional um complexo metálico, formado por um halogênio e um metal, por exemplo, cobre (Cu) e bromo (Br). O equilíbrio entre as cadeias ativas e dormentes ocorre por meio da reação redox do complexo metálico, na qual os íons metálicos atuam como ativadores e o átomo de halogênio captura as cadeias ativas transformando-as em espécies dormentes por um determinado período (BRAUNECKER & MATYJASZEWSKI, 2007). Uma das principais vantagens do processo ATRP é o fato de

poder ser empregada uma larga gama de monômeros. E a principal desvantagem é a necessidade de retirar ao final do processo o metal.

Já na técnica de polimerização controlada RAFT o agente controlador utilizado é um composto orgânico, conhecidos como ditioésteres. Esses compostos apresentam uma ligação dupla que pode ser atacada reversivelmente por um radical livre formando um intermediário. Esse intermediário apresenta uma estrutura simétrica, porém instável, liberando um radical de uma ou outra extremidade permitindo a continuação da propagação dos monômeros (ZHANG & RAY, 2002). O processo RAFT pode ser empregado a uma larga gama de monômeros e conduzido em meio aquoso. Porém o composto orgânico empregado gera cor e odor ao polímero formado, sendo necessário retirá-lo ao final do processo.

Neste trabalho será estudado o processo de NMRP em meios heterogêneos a baixas temperaturas, além de estudar o processo NMRP em meio homogêneo para efeitos de comparação. Em ambos os casos, bicarbonato de sódio será usado. No item 3.4. será descrito com mais detalhes o processo NMRP, técnica utilizada neste trabalho.

3.4. Polimerização mediada por nitróxidos

A polimerização mediada por nitróxidos ocorre na presença de radicais estáveis de nitrogênio, conhecidos como radicais nitróxidos ou alcoxiaminas, caracterizados por um elétron desemparelhado localizado na ligação π_{N-O} (Figura 3.4) (NICOLAS & GUILLANEUF, 2014).

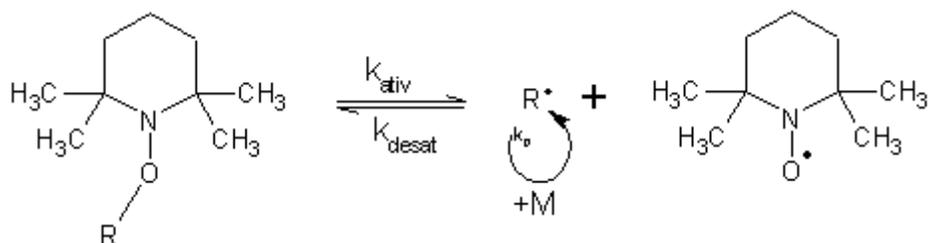


Figura 3.4 – Equilíbrio dinâmico entre espécies dormentes e cadeias ativas entre a molécula de TEMPO e um radical R.

O radical nitróxido quando inserido no sistema reacional faz com que as espécies ativas sejam transformadas em espécies dormentes, ou seja, temporariamente inativas. Isso faz com que a concentração de radicais em propagação diminua no meio reacional, diminuindo a etapa de terminação. Este processo de ativação/desativação das espécies permite que as cadeias poliméricas cresçam todas ao mesmo tempo, gerando polímeros com comprimento de cadeia uniforme (MONTEZUMA, 2011).

Um dos radicais nitróxidos mais utilizados em NMRP é o 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil (TEMPO) (Figura 3.5), por apresentar vantagens como a disponibilidade em quantidades comerciais e baixo custo. Porém, o TEMPO apresenta limitações, pois atua como agente controlador apenas para os monômeros estirênicos, necessita do emprego de temperaturas elevadas (maior que 120 °C) e necessita de tempos de reação muito longos em alguns casos (FUKUDA *et al.*, 1996; HAWKER *et al.*, 1996; MACLEOD *et al.*, 2000).

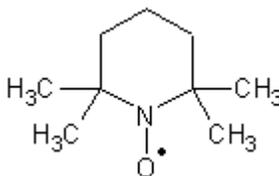


Figura 3.5 – Fórmula estrutural do 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil (TEMPO).

Para suprir as limitações apresentadas pelo TEMPO, têm sido desenvolvidos e estudados novos radicais nitróxidos e derivados da molécula do TEMPO, como por exemplo, o β -phosphorylated N-tert-butyl-N-[1-diethylphosphono-(2,2-dimethylpropil)] (SG1 ou DEPN), 2,2,5-trimetil-4-phenyl-3-azahexano-3-oxi (TIPNO), 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil (TEMPOL), 4-amino-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil (4-amino-TEMPO) entre outros radicais nitróxidos (GEORGES *et al.*, 2004; DEBUIGNE *et al.*, 2006; JING *et al.*, 2016; PUTS & SOGAH, 1996; MIURA *et al.*, 2001; NICOLAS *et al.*, 2004; FARCET *et al.*, 2000).

A Figura 3.6 apresenta a estrutura de alguns radicais nitróxidos empregados em NMRP.

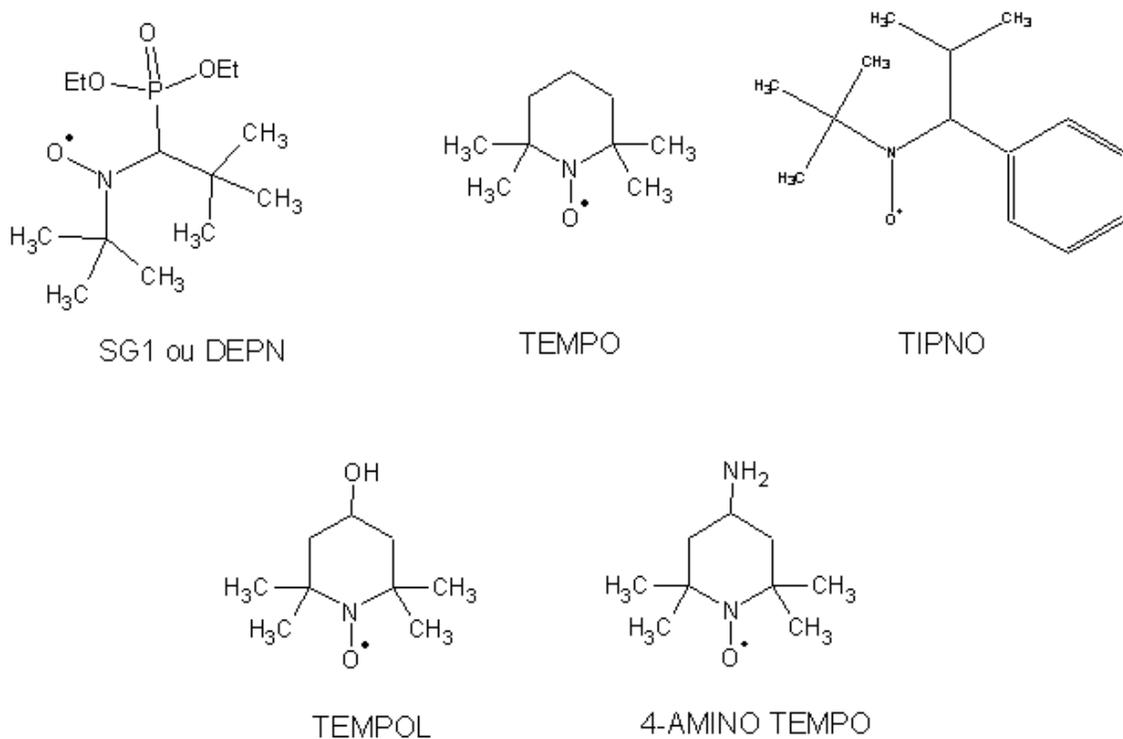


Figura 3.6 – Estrutura de alguns radicais nitróxidos utilizados em polimerização mediada por nitróxidos (NMRP).

Dentre as desvantagens apresentadas pelo TEMPO está o fato de serem necessárias temperaturas elevadas no meio reacional, para que a polimerização ocorra, caso contrário, o TEMPO ao invés de atuar como agente controlador, irá atuar como inibidor de polimerização (BEVINGTON, 2003).

Inúmeros trabalhos têm sido desenvolvidos com o objetivo de diminuir a temperatura de polimerização em NMRP, sendo que a maioria desses trabalhos visa desenvolver novos radicais nitróxidos em substituição ao TEMPO (CAO *et al.*, 2001; PUTS; SOGAH, 1996; MIURA, 2001; NICOLAS, 2004; FARCET, 2000). Dentre esses novos radicais nitróxidos desenvolvidos, tem se destacado o N-tert-butil-N-(1-dietilfosfeno-2,2-dimetil propil) (SG1) (LANSALOT, 2000; DIRE, 2009; NICOLAS, 2007; FIERENS, 2015; ABREU, 2016). Entretanto, esses radicais nitróxidos são mais caros e não são disponíveis em grandes quantidades, dificultando a aplicação desses compostos na produção de polímeros em larga escala.

3.5. – Polimerização mediada por nitróxidos em emulsão

A polimerização em emulsão mediada por nitróxidos é um estudo relativamente novo, o primeiro artigo que relata a emulsão utilizando a NMRP foi publicado em 1997 por Bon *et al.* (1997). Este estudo relata a polimerização em emulsão semeada. Como iniciador foi utilizado uma alkoxiamina, solúvel em fase orgânica, uma temperatura de 125 °C. Após 36 h de reação foi obtida uma conversão superior a 99% e os valores obtidos de massa molar numérica média (M_n) foram abaixo dos valores teóricos. Foi observado um alargamento na distribuição de massa molar atribuído à autoiniciação térmica do estireno criando novas cadeias. Este trabalho apresentou robustez e abriu caminho para estudos de novas pesquisas relacionadas a polimerização em emulsão utilizando a NMRP.

Outros grupos estudaram a polimerização em emulsão utilizando a NMRP propondo a utilização de iniciador solúvel em água, como é o caso, por exemplo, de Marestin *et al.*, (1998), que testou o TEMPO e outros radicais nitróxidos derivados da molécula de TEMPO, a reação foi realizada a 130 °C, utilizando sistema pressurizado. Dentre os radicais nitróxidos testados, o que apresentou melhor resultado foi o amino-TEMPO, apresentando uma boa estabilidade na emulsão, atingindo 69% de conversão em 55 h de reação e uma PDI de 1,7. Apesar da conversão elevada, a reação é muito lenta e a PDI obtida acima do valor considerado (1,5) como polimerização controlada, além de utilizar temperaturas maiores que 100 °C e sistema pressurizado.

Szkurhan e Georges (2004) estudaram a estabilidade de látex produzido via emulsão e NMRP. Eles propuseram uma técnica de nanoprecipitação em que são criadas “sementes” por dispersão de uma solução de acetona com um macroiniciador formado por estireno terminado com TEMPO. Essas “sementes” produzidas são adicionadas ao monômero para que ocorra um inchaço das partículas e torne-se possível produzir uma emulsão estável. Segundo os autores o inchaço das partículas evita a formação de gotas, aumentando a estabilidade coloidal. O látex produzido apresentou estabilidade satisfatória, com distribuição de tamanho de partícula na faixa de 400 a 500 nm. A temperatura empregada foi de 135 °C, com sistema pressurizado.

Com o avanço dos estudos da polimerização em emulsão utilizando a NMRP, foram sendo detectadas várias limitações e desafios a serem superados. O principal

deles é a necessidade de empregar elevadas temperaturas quando se utiliza o radical nitróxido TEMPO, um dos mais empregados em NMRP. A grande maioria dos trabalhos disponíveis em literatura que estudam a polimerização controlada mediada por nitróxidos em temperaturas baixas, tanto em meio homogêneo quanto em meio heterogêneo, utilizam radicais nitróxidos alternativos ao TEMPO, já que com o TEMPO os resultados obtidos não são muito satisfatórios quando se utiliza baixas temperaturas; porém, mesmo utilizando alternativas como radicais nitróxidos, poucos são os trabalhos que conseguem um valor de PDI inferior a 1,5, sendo um desafio desenvolver a polimerização controlada mediada por nitróxidos em temperaturas inferiores a 100 °C com PDI inferior a 1,5 e tempo de reação curto (CAMERON *et al.*, 2012; MARX; HEMERY, 2009; NICOLAS *et al.*, 2007). Alguns trabalhos conseguiram desenvolver a reação a temperaturas baixas, porém utilizaram radicais nitróxidos diferentes do TEMPO, na grande maioria dos casos foram tempo de reação muito longo e nem sempre com taxa de conversão alta (CAMERON *et al.*, 2012; FARCET *et al.*, 2000).

O trabalho de Montezuma *et al.*, (2012) apresentou resultados satisfatórios de polimerização em emulsão em temperatura inferior a 100 °C, utilizando o TEMPO como radical nitróxido e bicarbonato de sódio, porém não há uma explicação evidente da viabilidade da reação. Este trabalho visa procurar uma explicação do porque com bicarbonato de sódio é possível obter altas taxas de conversão para a reação de estireno em emulsão e PDI inferior a 1,5, ou seja, são produzidos polímeros com estrutura controlada.

3.6. Polimerização em emulsão

A polimerização em emulsão ocorre em uma dispersão aquosa, cujo sistema de polimerização é constituído por monômero, água, emulsificante e iniciador. O monômero, normalmente, é pouco solúvel na água. Uma das propriedades físicas mais importantes na polimerização em emulsão é a estabilidade. Para manter um sistema de emulsão estável faz-se necessário o uso de um agente emulsificante, esses agentes são normalmente substâncias tensoativas (SHAW, 1975). O surfactante dodecil

sulfato de sódio (do inglês, *sodium dodecylsulphate*, SDS) (Figura 3.7) é um exemplo de emulsificante utilizado neste processo.

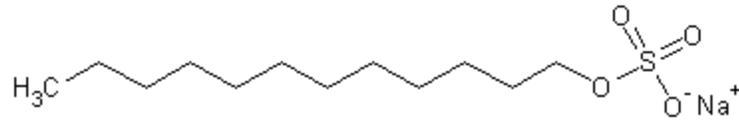


Figura 3.7 – Fórmula estrutural do dodecil sulfato de sódio (SDS).

Em meio aquoso, a uma determinada concentração, conhecida como concentração micelar crítica (CMC), os emulsificantes formam micelas (Figura 3.8), na qual irá ocorrer a polimerização (KIPARISSIDES, 1996).

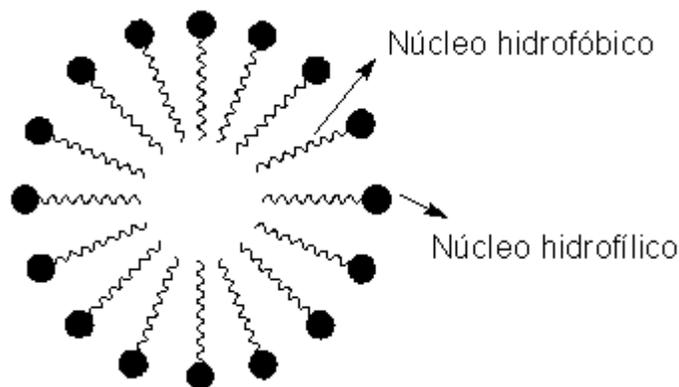


Figura 3.8 – Representação de uma micela.

Fonte: Software ACD/ChemSketch Freeware

O surfactante utilizado em emulsão pode ser aniônico, catiônico ou nãoiônico, empregando-se sempre uma concentração superior a concentração micelar crítica. O iniciador utilizado em emulsão, normalmente, é solúvel em água. Quando adicionado à fase aquosa, a uma determinada temperatura, o iniciador é decomposto gerando radicais livres que irão iniciar a propagação com monômeros presentes na fase aquosa. Com o crescimento da cadeia polimérica, essa cadeia migra para o interior das micelas, dando prosseguimento ao crescimento da cadeia polimérica. A etapa de crescimento se encerra quando todas as gotas de monômero são esgotadas (THICKET; GILBERT, 2007).

O processo de polimerização em emulsão ocorre em três etapas conhecidas como nucleação, crescimento e esgotamento do monômero.

Nucleação

No processo de nucleação, inicialmente ocorre a dissolução do iniciador na água e começa a polimerização do monômero dissolvido na água. Assim que a cadeia polimérica atinge um determinado tamanho, ela torna-se hidrofóbica e migra para uma fase orgânica (gota de monômero ou interior das micelas). Como a razão área superficial/volume das micelas é muito superior à das gotas de monômero, a probabilidade de migração para as micelas é maior (CHERN, 2006; CHERN, 2008; ODIAN, 2004).

No interior das micelas ocorre o crescimento das cadeias poliméricas, aumentando-se a área superficial da partícula, e com isso é necessária uma maior quantidade de emulsificante para que seja mantida a estabilidade da partícula. Essa quantidade de emulsificante é suprida através do emulsificante presente em micelas sem monômero no seu interior, o que acarreta o desaparecimento de algumas micelas. Outra forma de suprir essa necessidade é através do emulsificante presente nas gotas de monômero, que vão diminuindo de tamanho devido ao constante fluxo para a fase aquosa, com o objetivo de manter a solubilidade água-monômero (CHERN, 2006; CHERN, 2008; ODIAN, 2004).

A etapa de nucleação se encerra quando não há mais micelas disponíveis no sistema reacional.

Crescimento

Na etapa de crescimento, as gotas de monômero diminuem e as partículas de polímero aumentam. A razão monômero/polímero permanece constante dentro da partícula de polímero durante seu crescimento (CHERN, 2006, CHERN, 2008, ODIAN, 2004).

A etapa de crescimento se encerra quando todas as gotas de monômero desaparecem.

Esgotamento do monômero

A etapa de esgotamento do monômero corresponde à etapa final do processo de polimerização em emulsão. Nesta etapa a polimerização dentro da partícula é finalizada.

Não há mais gotas de monômero nesta etapa, portanto a concentração de monômero no interior da partícula tende a zero, aumentando a razão polímero/monômero (CHERN, 2006; CHERN, 2008; ODIAN, 2004).

Uma grande vantagem desta técnica de polimerização é o fato desta ocorrer em um sistema aquoso, principalmente do ponto de vista ambiental. Na indústria, muitos polímeros são produzidos pelo método de polimerização em emulsão via radical livre, principalmente por razões econômicas, o que torna a dispersão aquosa a melhor alternativa para produção de polímeros em larga escala. Exemplos de produtos produzidos via emulsão são adesivos e tintas, por exemplo. Dentre as vantagens que este processo apresenta podemos citar, como exemplo, possuir excelente transferência de calor, fácil armazenamento e fácil manipulação do látex, polímero de alta massa molar, facilidade de homogeneização, entre outras vantagens (CHERN, 2006; CHERN, 2008; ODIAN, 2004).

3.7. Polimerização em massa

O processo de polimerização em massa é o método mais simples de polimerização. Utiliza monômero e iniciador, sem adicionar nenhum solvente ao reator. A reação se inicia com o aquecimento, podendo ser verificada pelo aumento de viscosidade do meio. Ocorre em meio homogêneo e não há formação de subprodutos no meio reacional. A iniciação pode ser feita por agentes físicos, como por exemplo, calor, radiação eletromagnética, entre outros, quando se tem apenas o monômero no reator e; pode ser feita por agentes químicos, como por exemplo, peróxido, azocomposto, entre outros, adicionando-se ao reator monômero e iniciador (CANEVAROLO, 2006; FERNANDES, 2002; KIPARISSIDES, 1996; MANO & MENDES, 1999).

Poliuretano e polimetacrilato de metila são exemplos de polímeros obtidos através da polimerização em massa.

As vantagens deste processo são:

- polímero com poucos contaminantes residuais;
- polímero com excelentes qualidades óticas e elétricas;
- facilidade e baixo custo de moldagem para poucas peças.

Entre as desvantagens apresentadas pelo processo estão:

- exige monômero com alta reatividade;
- dificuldade de remoção de monômero e iniciador.

3.8. Polimerização em miniemulsão

As miniemulsões são formadas pela dispersão de uma fase orgânica, composta por monômero e coestabilizador, em uma fase contínua, composta por água e surfactante. Esta mistura é submetida a um forte campo de cisalhamento até atingir o equilíbrio das taxas de rompimento e de coalescência. Ao final desta etapa, obtêm-se gotas monoméricas com tamanho na faixa de 50-500 nm, formando uma miniemulsão (BECHTHOLD & LANDFESTER, 2000; EL-AASSER & SUDOL, 2004; SAYER & ARAUJO, 2010).

A iniciação é realizada através de agentes químicos, como por exemplo, azocomposto, percomposto, entre outros. Devido ao fato da reação de polimerização ocorrer nas gotas submicrométricas com elevada área específica, os iniciadores utilizados neste processo podem ser tanto organossolúvel quanto hidrossolúvel (LANDFESTER, 2003).

Os equipamentos utilizados na etapa de cisalhamento podem ser sonificadores, homogeneizadores de alta pressão e sistemas do tipo rotor-estator (LANDFESTER, 2003).

As principais vantagens da polimerização em miniemulsão são:

- distribuição de tamanhos de partículas mais homogênea;
- melhor estabilidade mecânica em relação ao processo de polimerização em emulsão convencional;

- obtenção de látex com composição mais uniforme.

Em miniemulsão as características do sistema dependem da formulação e procedimento de dispersão utilizado. O tamanho das gotas monoméricas está relacionado com a quantidade e tipo de surfactante utilizado. O diâmetro das gotas diminui com o aumento de concentração de surfactante no meio reacional (ANDERSON *et al.*, 2002; VAN ZYL *et al.*, 2004).

Para obter a estabilidade das gotas monoméricas, utilizam-se um surfactante e um coestabilizador. O coestabilizador deve apresentar alta solubilidade no monômero, baixa solubilidade em água e baixa massa molar. Normalmente, estes coestabilizadores utilizados são alcanos (BIGON, 2015).

Os coestabilizadores utilizados permanecem nas partículas poliméricas ao final da reação, podendo interferir nas propriedades do polímero obtido. Normalmente utilizam-se coestabilizadores que apresentem interesse funcional no polímero sintetizado (AGARWAL & GRABE, 2011).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Material

Os reagentes utilizados na síntese de polimerização foram:

- estireno, ≥ 99 % (Sigma-Aldrich);
- etanol, P.A. (Synth);
- tetrahidrofurano (THF), para HPLC, $\geq 99,9$ % (Sigma-Aldrich);
- tert-butilperóxido-2-etilhexil carbonato (TBEC), 95 % (Sigma-Aldrich);
- bicarbonato de sódio (NaHCO_3), P.A. (Synth);
- hidróxido de sódio (NaOH), P.A. (Synth);
- cloreto de cálcio (CaCl_2), granulado, 75 % (Ecibra);
- 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil (TEMPO), 98 % (Sigma-Aldrich);
- dodecilsulfato de sódio (SDS), ≥ 99 % (Merck Millipore);
- persulfato de potássio (KPS), ≥ 99 % (Sigma-Aldrich);
- hidroquinona, ≥ 99 % (Sigma-Aldrich);
- hexadecano, 99 % (Sigma-Aldrich);
- 2,2'-azobis-isobutironitrila (AIBN), solução 0,2 mol/L em tolueno (Sigma-Aldrich).

Os reagentes foram utilizados como recebidos, com exceção do estireno, que passou por uma etapa de lavagem para retirada do inibidor.

Os equipamentos utilizados no desenvolvimento deste trabalho foram:

- balança analítica Analyser OHAUS AR2140;
- bomba a vácuo EDWARDS RV 3;
- banho com agitação CIENTEC CT-268H;
- estufa a vácuo Tecnal TE-395;
- reator de inox com capacidade de 1L Buchi Glass;
- BDS ME Buchi Glass, BDS MC;
- banho com agitação Julabo, ME;
- pHmetro Tecnozon, mPA210;

- cromatógrafo de permeação em gel (GPC) Viscotek, TDA 302;
- calorímetro exploratório diferencial (DSC) Mettler-Toledo, DSC1;
- balança microanalítica Mettler-Toledo, MX5;
- espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) NICOLET, 7000;
- espectrômetro Raman com transformada de Fourier (FT-RAMAN) ThermoScientific, NXR FT-Raman;
- Zetasizer Nano Malvern, Nano – ZS;
- espectrômetro ultravioleta-visível (UV-vis) Shimadzu, UV Spectrophotometer, UV – 1800.

Na Tabela 4.1 encontram-se algumas propriedades do TBEC, iniciador utilizado nas polimerizações em massa, do KPS, iniciador utilizado nas polimerizações em emulsão e do AIBN, iniciador utilizado nas polimerizações em miniemulsão.

Tabela 4.1 – Algumas propriedades dos iniciadores TBEC, KPS e AIBN (25 °C).

Composto	Tert-butilperóxido-2-etilhexil carbonato (TBEC)	Persulfato de potássio (KPS)	2,2'-azobis-isobutironitrila (AIBN)
Fórmula molecular	C ₁₃ H ₂₆ O ₄	K ₂ O ₈ S ₂	C ₈ H ₁₂ N ₄
Massa molar (g/mol)	246,34314	270,3218	164,20768
Composição	C (63,38%) H (10,64%) O (25,98%)	K (28,93%) O (47,35%) S (23,72%)	C (58,51%) H (7,37%) N (34,12%)
Volume molar (cm ³)	259,7	-----	171,5
Índice de refração	1,432	-----	1,490
Densidade (g/cm ³)	0,948	2,48	0,95
Tensão superficial (dinas/cm)	29,6	-----	34,8
Ponto de fusão (°C)	-----	100	-----
Ponto de ebulição (°C)	-----	1689	-----

Fonte: HAYNES (2015) CRC Handbook of Chemistry and Physics.

Nas Figuras 4.9, 4.10 e 4.11 estão representadas as fórmulas estruturais dos iniciadores TBEC, KPS e AIBN, utilizados nas polimerizações em massa, emulsão e em miniemulsão, respectivamente.

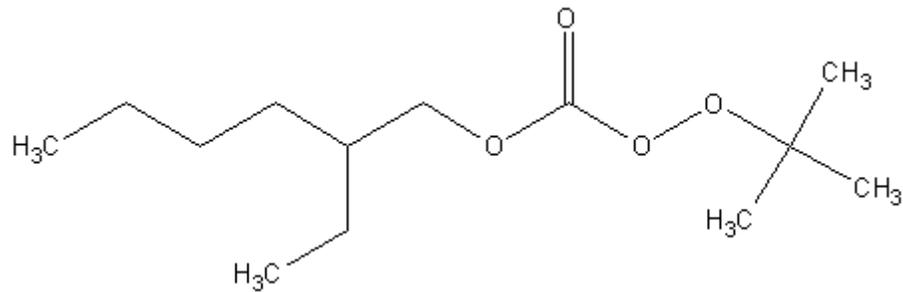


Figura 4.9 – Representação da fórmula estrutural do iniciador tert-butilperóxido-2-etilhexil carbonato TBEC.

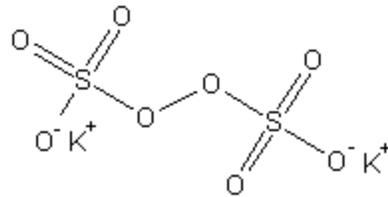


Figura 4.10 – Representação da fórmula estrutural do iniciador persulfato de potássio (KPS).

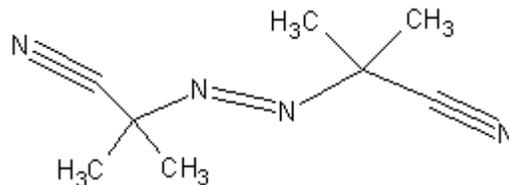


Figura 4.11 – Representação da fórmula estrutural do iniciador 2,2' – azobis-isobutironitrila (AIBN).

4.2. Polimerização

O processo de síntese do polímero, tanto em meio homogêneo quanto em meio heterogêneo, se divide em duas etapas, sendo a primeira etapa a purificação do monômero e a segunda etapa o processo de polimerização.

A seguir se encontram detalhados, nos itens 4.2.1.; 4.2.2. e 4.2.3. os procedimentos experimentais envolvidos no processo de síntese deste projeto.

4.2.1. Purificação do monômero

A lavagem de monômero foi necessária devido à presença de inibidor adicionado pelo fabricante, com o objetivo de garantir a estocagem e transporte seguros.

Em um funil de separação, adicionou-se o monômero e, em seguida, foram adicionados 10 %, de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 10 %, em relação ao volume de monômero. O monômero e a solução de NaOH permaneceram em contato sob agitação vigorosa por aproximadamente 3 minutos. Após a agitação, a mistura contendo monômero e a solução de NaOH foi mantida em repouso para que ocorresse a decantação e posterior remoção da fase aquosa. Este procedimento, de adição de solução de NaOH e remoção da fase aquosa, foi repetido por três vezes. A seguir, o mesmo processo foi repetido utilizando água deionizada (Figura 4.12).



Figura 4.12 – Fotografia de uma etapa de lavagem do estireno.

Após a etapa de lavagem, o monômero foi transferido para um frasco contendo cloreto de cálcio (CaCl_2) em grânulos. O CaCl_2 é considerado um agente secante e, portanto, foi utilizado nesta etapa com o intuito de retirar a água proveniente do processo de lavagem. Foi adicionado CaCl_2 até que fosse visto grânulos flutuando.

Finalizada a etapa de lavagem, a próxima etapa do procedimento experimental foi a polimerização.

4.2.2. Polimerização em massa

As reações de polimerização em massa foram realizadas em ampolas de vidro com diâmetro interno de cinco milímetros.

Inicialmente, o monômero, o iniciador e o agente controlador foram retirados do refrigerador para atingirem a temperatura ambiente.

As concentrações de iniciador utilizadas foram de 0,036 mol/L e 0,144 mol/L, as temperaturas utilizadas foram de 125 °C e 90 °C, tempo de reação entre 2 h e 8 h. Para as reações de polimerização controlada, a razão molar [TEMPO]/[TBEC] utilizada foi de 1,1 e, nas reações em que foi adicionado o NaHCO_3 foi utilizada uma porcentagem de 0,75 % em relação ao monômero de NaHCO_3 .

Para o polímero convencional, foram pesados, separadamente, em balança analítica, o monômero e o iniciador. Para a polimerização controlada além de monômero e iniciador, foi pesado o agente controlador e, para polimerização controlada com NaHCO_3 , foram pesados monômero, iniciador, agente controlador e o NaHCO_3 . Em seguida foram misturados em um frasco e deixados em agitação magnética por 15 minutos, a temperatura ambiente, para que ocorresse a homogeneização do sistema. O NaHCO_3 apresentou uma boa dispersão no monômero.

A solução contendo monômero e iniciador ou monômero, iniciador e agente controlador ou monômero, iniciador, agente controlador e NaHCO_3 , foi transferida para as ampolas. As ampolas com a solução foram conectadas em uma linha de vácuo e submersas em um recipiente contendo nitrogênio líquido. Após total congelamento da solução, a linha de vácuo foi aberta por aproximadamente 3 minutos. Depois de

fechada a linha de vácuo, as ampolas foram lavadas com etanol para facilitar o descongelamento da solução. Esta etapa de congelamento/descongelamento foi repetida por três vezes. Este procedimento é realizado com o intuito de retirar todo o oxigênio presente na solução, uma vez que o oxigênio tende a inibir a polimerização.

A próxima etapa foi a selagem das ampolas com o auxílio de um maçarico. Após a selagem, as ampolas foram colocadas em um banho com circulação de fluido a uma temperatura pré-determinada (125 e 90 °C).

A Figura 4.13 mostra as ampolas com a solução conectadas a linha de vácuo (a) e mostra as ampolas, já seladas, dentro do banho termostático com circulação de fluido (b).

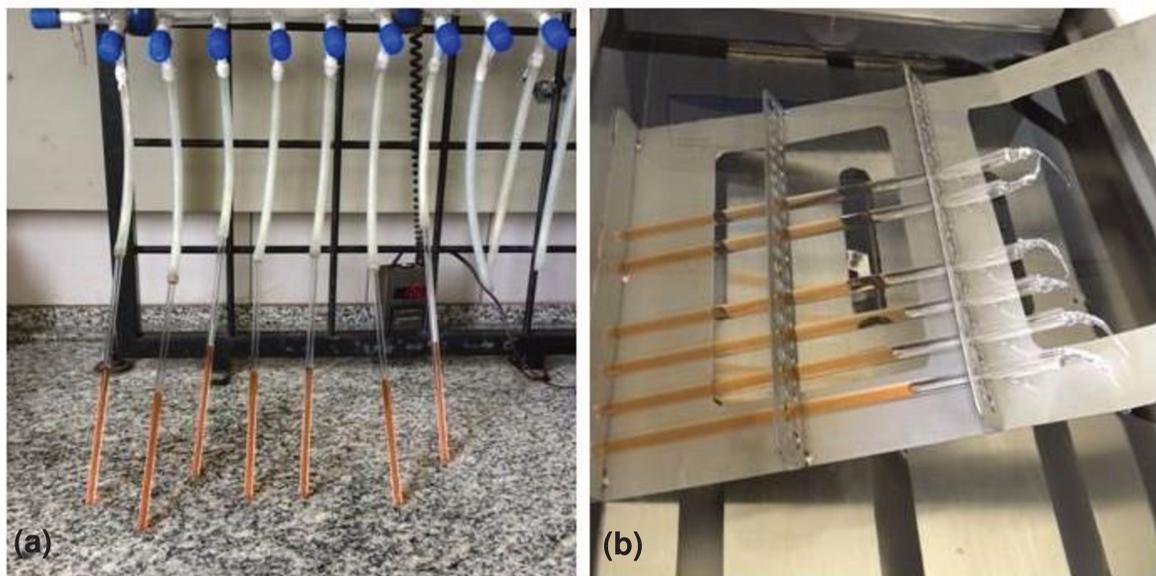


Figura 4.13 – Fotografia das ampolas conectadas a linha de vácuo (a) e as ampolas dentro do banho com circulação de fluido (b).

As ampolas foram retiradas do banho termostático em um intervalo de tempo pré-estabelecido. E, em seguida, foram adicionadas em um recipiente contendo água e gelo para parar a reação. Após essa etapa, as ampolas foram quebradas, individualmente, e as amostras foram retiradas das ampolas utilizando um solvente adequado para dissolver o conteúdo, nesse caso foi utilizado o THF, em béquer identificado e previamente pesado. Nas amostras dissolvidas foi adicionado etanol para

precipitar o polímero. Os béqueres com o polímero precipitado foi mantido na capela para evaporação do líquido e depois colocado em estufa a 70 °C até alcançar peso constante. Após o cálculo de conversão, por análise gravimétrica, o polímero obtido é guardado em recipientes identificados para posterior caracterização.

4.2.3. Polimerização em emulsão

As reações de polimerização em emulsão foram realizadas em um reator tanque agitado com capacidade de 1 litro.

Inicialmente, o monômero, o iniciador e o agente controlador foram retirados do refrigerador para atingirem a temperatura ambiente.

Em frascos, separados e identificados, foram pesadas as quantidades desejadas de monômero, iniciador, emulsificante, agente controlador, água e NaHCO₃. Aos frascos contendo iniciador, emulsificante e NaHCO₃ foi adicionada a quantidade suficiente de água para total dissolução. O agente controlador foi dissolvido no monômero. As quantidades utilizadas de cada reagente se encontra nas Tabelas 4.2 e 4.3.

Ao reator foi adicionada a água (restante) e as soluções de emulsificante e de NaHCO₃, e a solução de monômero e agente controlador e foram ligados o aquecimento e a agitação (150 rpm). Para manter o sistema inerte, durante todo o aquecimento, a válvula de nitrogênio esteve aberta e foi mantida aberta durante toda a reação.

Após a estabilização da temperatura desejada, foi adicionada a solução de iniciador, em seguida foi acionado o cronômetro.

Em tempos pré-determinados foram retiradas amostras para posterior análise. As amostras foram coletadas em frascos contendo 0,4 mL de uma solução 1% de hidroquinona, com o objetivo de interromper as reações.

Para as reações de polimerização convencional, as etapas de síntese foram as mesmas, com exceção do uso de agente controlador e NaHCO₃ (em algumas reações).

Nas Tabelas 4.2 e 4.3 são apresentadas as condições de reação utilizadas na polimerização em emulsão.

Tabela 4.2 – Condições de reação utilizadas na polimerização em emulsão convencional, com e sem NaHCO₃.

Variável	Reação 1	Reação 2	Reação 3	Reação 4
Temperatura (°C)	95	95	90	90
Estireno (g)	134,15	134,15	134,15	134,15
Água (g)	536	536	536	536
Iniciador (KPS) (g)	2,6800	2,6800	2,70	2,70
Emulsificante (SDS) (g)	3,4850	3,4850	3,50	3,50
Bicarbonato de sódio (NaHCO ₃) (g)	-	1,0	-	1,0
Tempo (min)	60	60	50	50

Tabela 4.3 – Condições de reação utilizadas na polimerização em emulsão controlada, com e sem NaHCO₃.

Variável	Reação 1	Reação 2	Reação 3
Temperatura (°C)	90	95	90
Estireno (g)	134,15	134,15	134,15
Água (g)	536	536	536
Iniciador (KPS) (g)	2,70	2,6800	2,70
Emulsificante (SDS) (g)	3,50	3,4850	3,50
Bicarbonato de sódio (NaHCO ₃) (g)	-	1,0	1,0
TEMPO (g)	1,8727	1,8690	1,8727
Tempo (min)	240	120	120

4.2.4. Polimerização em miniemulsão

As reações de polimerização em miniemulsão foram realizadas em um reator tanque agitado com capacidade de 1 litro.

Inicialmente, o monômero, o iniciador e o agente controlador foram retirados do refrigerador para atingirem a temperatura ambiente.

Em frascos, separados e identificados, foram pesadas quantidades desejadas de monômero, iniciador, emulsificante, agente controlador, água e co-estabilizador. As quantidades utilizadas para cada reagente estão presentes nas Tabelas 4.4 e 4.5. Ao frasco contendo água foi adicionado o surfactante e deixado em agitação magnética por 10 minutos. A fase orgânica foi preparada misturando o monômero, iniciador, agente controlador e coestabilizador deixando a mistura em agitação magnética por 20 minutos. Após o período de agitação magnética, a fase orgânica foi transferida para um funil de separação para facilitar a adição da fase orgânica na fase aquosa, que será descrita a seguir.

A fase orgânica foi adicionada à fase aquosa, lentamente, através de um funil de separação. A mistura foi deixada em agitação magnética por 20 minutos, para que formasse uma macroemulsão. Com objetivo de evitar o início da polimerização, o frasco contendo a mistura da fase aquosa e orgânica, foi colocado em um banho de gelo.

A etapa seguinte consistiu em passar a mistura pelo homogeneizador com uma pressão de 85 bar. Este procedimento foi repetido por 3 vezes.

A miniemulsão foi adicionada ao reator, a uma temperatura desejada, e foi dado início à reação de polimerização.

Durante toda a reação, a válvula de nitrogênio gasoso ficou aberta, a fim de evitar uma possível contaminação da reação com oxigênio.

Em tempos pré-determinados foram retiradas amostras para posterior análise. As amostras foram coletadas em frascos contendo 0,4 mL de uma solução 1% de hidroquinona, com o objetivo de interromper as reações.

Na Tabela 4.4 e 4.5 são apresentadas as condições de reação utilizadas na polimerização em miniemulsão convencional e controlada, respectivamente.

Tabela 4.4 – Condições de reação utilizadas na polimerização em miniemulsão convencional.

Fase aquosa	
Água (g)	480
SDS (g)	1,20
Fase orgânica	
Estireno (g)	120
AIBN (g)	4,29
Hexadecano (g)	7,20

Tabela 4.5 – Condições de reação utilizadas na polimerização em miniemulsão controlada, com e sem NaHCO₃.

Fase aquosa		
	Reação 1	Reação 2
Água (g)	480	480
SDS (g)	1,20	1,20
NaHCO ₃ (g)	-	0,8949
Fase orgânica		
Estireno (g)	120	120
AIBN (g)	4,29	4,29
Hexadecano (g)	7,20	7,20
TEMPO (g)	0,1875	0,1875

A temperatura de reação utilizada foi de 90 °C, tanto para a polimerização convencional, quanto para a polimerização controlada, com e sem NaHCO₃.

4.3. Técnicas de caracterização

As técnicas de caracterização utilizadas foram: análise gravimétrica; cromatografia de permeação em gel (GPC); calorimetria exploratória diferencial (DSC); espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR); espectroscopia

Raman com transformada de Fourier (FT-RAMAN); espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-vis) e análise de tamanho de partícula, que serão detalhadas a seguir.

4.3.1. Análise gravimétrica

Com o objetivo de verificar a conversão do polímero formado ao longo da reação, foi realizada a análise gravimétrica, que permite a obtenção da conversão através da massa inicial de monômero e a massa de polímero formado.

A fórmula utilizada para o cálculo de conversão, em polimerização em massa, está representada na Equação 1.

$$X(\%) = \frac{[P]}{[M]_0} \times 100 \quad (1)$$

onde, X é a conversão; [P] é a massa de polímero formado e [M]₀ é a massa inicial de monômero.

As ampolas contendo a mistura polímero/monômero não reagido são pesadas e, esta massa é considerada P₁, em seguida essas ampolas são quebradas e colocadas em um recipiente com um solvente apropriado, neste caso o tetrahidrofurano, para dissolução do material presente nas ampolas. Obtida a total dissolução, os pedaços de vidro são retirados do recipiente, secos e, então, pesados, esta massa é considerada P₂. Através da diferença entre P₁ e P₂ (Equação 2) obtém-se o valor da massa inicial de monômero.

$$[M]_0 = P_1 - P_2 \quad (2)$$

Para o cálculo da massa de polímero formado, inicialmente obtém-se a massa do béquer vazio (utilizado para colocar as ampolas quebradas com a mistura) e considera-se essa massa como sendo P₃.

À mistura polímero/monômero não reagido dissolvida em tetrahidrofurano é adicionado etanol com o intuito de precipitar o polímero formado. Todo o solvente utilizado é evaporado, juntamente com o monômero não reagido, permanecendo no

béquer apenas o polímero formado. Este béquer contendo o polímero formado é pesado, e esta massa é considerada como sendo P_4 . Através da diferença entre P_4 e P_3 (Equação 3) obtém-se o valor da massa de polímero formado.

$$[P] = P_4 - P_3 \quad (3)$$

Para os cálculos de conversão na polimerização em emulsão e miniemulsão, a fórmula utilizada está representada na Equação 4.

$$X(\%) = \frac{\%sólidos - w(KPS) - w(SDS) - w(TEMPO) - w(NaHCO_3)}{w(monômero)} \times 100 \quad (4)$$

onde, X é a conversão e w é a fração mássica, calculada para cada componente envolvido na reação.

A %sólidos é calculada através da massa de látex obtida e da massa de polímero formado. Para os cálculos, considera a massa obtida para o béquer contendo o polímero seco como P_5 ; a massa do béquer vazio como P_6 e a massa do béquer contendo o látex como P_7 .

A fórmula utilizada para o cálculo da porcentagem de sólidos está representada pela Equação 5.

$$\%sólidos = \frac{(P_5 - P_6)}{(P_7 - P_6)} \quad (5)$$

Para o cálculo da fração mássica de cada componente, a fórmula utilizada está representada pela Equação 6.

$$w(x) = \frac{\text{massa componente } x}{\Sigma \text{ componentes envolvidos na reação}} \quad (6)$$

4.3.2. Cromatografia de permeação em gel (GPC)

A cromatografia de permeação em gel é um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura. Esta técnica de separação é utilizada, normalmente, para compostos com elevada massa molar (COLLINS *et al.*, 2006; LUCAS *et al.*, 2001; HOLLER *et al.*, 2009).

A separação dos componentes da mistura, em GPC, ocorre por tamanho molecular. A amostra a ser analisada é injetada no equipamento, as moléculas menores penetram nos poros da fase estacionária (coluna recheada com gel poroso), enquanto as moléculas maiores apenas passam pelos poros, sendo eluídas primeiro (CANEVAROLO, 2004; COLLINS *et al.*, 2006).

A GPC foi utilizada neste trabalho com o objetivo de determinar a massa molar numérica média (M_n) e o índice de polidispersidade (PDI) do polímero sintetizado.

O equipamento utilizado para análises de GPC é da marca Viscotek modelo TDA 302, possui um triplo detector, refractômetro, viscosímetro e espalhamento de luz à 90° e duas colunas Viscogel I-MBHMW-30783 de 300 x 7,8 mm com um tamanho de partícula de 10 μm . O solvente utilizado como fase móvel foi o THF.

Foram preparadas soluções, em THF, com concentração de 2 mg/mL das amostras a serem analisadas. Em seguida, essa solução foi passada em filtros de 45 μm de tamanho de poro adaptados a seringas de 1mL. Após esse processo, a amostra está pronta para ser injetada no GPC.

4.3.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A técnica de DSC é uma análise térmica, que permite obter resultados referentes a eventos térmicos que ocorrem na amostra.

A análise de DSC é utilizada frequentemente. O princípio básico desta técnica consiste em colocar no equipamento, em suportes específicos, uma amostra e uma referência que são aquecidas a uma taxa pré-determinada e, é medida a diferença entre o fluxo de calor da amostra e da referência. Existem três diferentes tipos de métodos utilizados nos equipamentos de DSC: DSC de fluxo de calor; DSC de compensação de potência e DSC modulado (HOLLER *et al.*, 2009).

O método de DSC de fluxo de calor, empregado neste trabalho, utiliza a mesma fonte de calor para a amostra e a referência. O calor é transferido através de um disco termoelétrico, no qual a amostra e a referência são posicionadas. O fluxo diferencial de calor da amostra e da referência é monitorado através de termopares ligados ao disco termoelétrico. A temperatura da amostra é estimada através da junção dos termopares que ficam abaixo do disco termoelétrico (CANEVAROLO, 2004; HOLLER *et al.*, 2009).

Os termogramas de DSC fornecem informações importantes a respeito de amostras poliméricas, como, a temperatura de transição vítrea (T_g), ponto de fusão e de cristalização e capacidade calorífica, entre outras informações (CANEVAROLO, 2004; LUCAS *et al.*, 2001).

Neste trabalho foi utilizado um equipamento de DSC da marca Mettler-Toledo, modelo DSC1. Para a pesagem das amostras foi utilizada uma balança microanalítica da marca Mettler-Toledo, modelo MX5.

As amostras, inseridas em um cadinho de alumínio, foram analisadas utilizando o método de análise dinâmica, com dois aquecimentos e um resfriamento, sendo aquecimento na faixa de temperatura de 25 a 300 °C, resfriamento na faixa de temperatura de 300 a 25 °C e novamente aquecimento de 25 a 300 °C. As análises foram conduzidas em atmosfera inerte, com fluxo de nitrogênio líquido de 50 mL/min e velocidade de aquecimento de 20 °C/min.

4.3.4. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia no infravermelho é muito utilizada para identificar grupos funcionais presentes em uma determinada amostra. A espectroscopia no infravermelho é o estudo da interação da radiação eletromagnética com as moléculas ou átomos (CANEVAROLO, 2004; SOLOMONS; FRYHLE, 2005).

Existem três tipos de instrumentos utilizados em espectroscopia no infravermelho: espectrômetros dispersivos; espectrômetro com transformada de Fourier e fotômetros não dispersivos.

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), técnica empregada neste trabalho, apresenta diversas vantagens em relação a outras técnicas

de absorção no infravermelho, como, resolução dos espectros extremamente alta, permitindo o estudo de espectros complexos; razão sinal/ruído maior e rapidez na obtenção dos dados. Os equipamentos de FTIR utilizam um interferômetro, normalmente, o interferômetro de Michelson é o mais utilizado (HOLLER *et al.*, 2009).

Na FTIR, há a emissão de uma radiação infravermelho (IV) através de uma fonte de radiação que passa pelo interferômetro (divisor de feixes), que divide o feixe de radiação em dois, um dos feixes reflete em um espelho fixo e outro feixe reflete em um espelho móvel. Em seguida os feixes retornam ao divisor de feixes onde ocorre uma recombinação e são enviados para a amostra e em seguida ao detector. Os dados obtidos pelo detector fornecem o interferograma. Neste interferograma é aplicada a operação matemática transformada de Fourier obtendo o espectro de IV.

As análises de FTIR foram realizadas em um equipamento da marca ThermoScientific, modelo Nicolet 6700. Foi utilizado pastilha de brometo de potássio (KBr) para preparação das amostras, e a faixa de varredura foi de 4000 a 400 cm^{-1} .

4.3.5. Espectroscopia Raman com transformada de Fourier (FT-RAMAN)

A espectroscopia Raman é uma técnica analítica que pode ser empregada tanto para análises qualitativas, quanto para análises quantitativas.

Esta técnica está relacionada com o espalhamento inelástico de um feixe de luz na molécula. Em uma emissão de radiação, a molécula absorve a radiação incidente e a reemite novamente, quando a radiação emitida é diferente da radiação incidente, denomina-se espalhamento inelástico ou espalhamento Raman (HOLLER *et al.*, 2009; RODRIGUES; GALZERANI, 2012; SILVA, 1995).

Os espectros RAMAN são constituídos, de no mínimo, três componentes: uma fonte de luz excitadora, um sistema dispersivo capaz de decompor a radiação espalhada pela amostra e um fotodetector (RODRIGUES; GALZERANI, 2012).

As análises FT-Raman foram realizadas em um equipamento da marca ThermoScientific, modelo NXR FT-Raman. A faixa de varredura utilizada para análise das amostras foi de 3700 a 200 cm^{-1} , resolução do equipamento de 8 cm^{-1} , laser igual a 1064 nm e potência de 0,80 W.

4.3.6. Espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-vis)

A espectroscopia UV-vis é uma técnica analítica muito empregada, pode ser utilizada tanto para análises qualitativas, quanto para análises quantitativas. É uma técnica robusta, com um amplo campo de aplicação e custo de análise relativamente baixo, devido a essas e outras vantagens, tem sido uma das técnicas analíticas mais empregadas.

A região de absorção no ultravioleta ocorre na faixa de 200 a 400 nm, e a região de absorção do visível ocorre na faixa de 400 a 800 nm.

A espectroscopia UV-vis se baseia na lei de Lambert-Beer, que é a equação matemática utilizada para medir a radiação de amostras no estado sólido, líquido e gasoso. Pode ser aplicada a região ultravioleta, visível e infravermelho (ROCHA; TEIXEIRA, 2004).

A equação de Lambert-Beer é representada pela Eq. 7.

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad (7)$$

onde, A é a absorbância, T é a transmitância, P_0 é a potência radiante incidente, P é a potência radiante transmitida, ϵ é a absorvidade molar, b é o caminho óptico da amostra e c é a concentração da amostra.

Os espectrofotômetros são constituídos por fontes, seletores de comprimentos de onda, recipientes para amostra, transdutores de radiação e processadores de sinais dispositivos de leitura (HOLLER *et al.*, 2009).

Na espectroscopia UV-vis a luz com comprimento de onda ultravioleta e/ou visível é passada pela amostra, o espectrofotômetro mede o quanto de luz foi absorvida pela amostra e através da razão entre a intensidade da luz antes de passar pela amostra e após passar pela amostra é calculada a transmitância ou absorbância. Para emissão da luz, normalmente, as lâmpadas utilizadas são de deutério e tungstênio.

As análises foram realizadas em espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo UV – 1800. A faixa de comprimento de onda analisada foi de 200 – 1000 nm. As amostras foram adicionadas em uma cubeta de quartzo para obtenção dos espectros UV-vis.

4.3.7. Análise de tamanho de partícula

Existem diversas técnicas para determinar o tamanho de uma partícula, e a escolha do método a ser utilizado depende das características (físicas e químicas) da amostra a ser analisada.

Espalhamento em baixo-ângulo de radiação laser (do inglês *low-angle laser light scattering*, LALLS); espalhamento dinâmico de luz (do inglês *dynamic light scattering*, DLS); fotossedimentação e peneiramento molecular são exemplos de técnicas aplicadas para a obtenção do tamanho de partícula.

Neste trabalho, foi utilizado o método de espalhamento dinâmico de luz (DLS), também conhecido como espectroscopia de correlação de fótons (do inglês *photon correlation spectroscopy*, PCS) ou espalhamento quase elástico de luz (do inglês *quase-elastic light scattering*, QELS). As medidas realizadas em DLS estão relacionadas com o movimento browniano das moléculas, sendo usadas para obter o tamanho das partículas (MALVERN, 2009).

O equipamento de DLS é constituído por uma fonte a laser, normalmente os lasers mais utilizados são de He-Ne (632,8 nm) e de Ar⁺ (488,0 nm e 514,5 nm); um porta-amostra, normalmente a célula de amostra utilizada é uma cubeta, que pode ser de poliestireno, vidro ou quartzo; um fotodetector, sendo o mais utilizado o tubo fotomultiplicador e, por fim, um computador para registro dos resultados (HOLLER *et al.*, 2009).

No DLS há a emissão de radiação de uma fonte a laser sobre a amostra, essa radiação é espalhada e incide sobre o fotodetector, que transforma a radiação espalhada em um sinal elétrico que é enviado ao computador. O tamanho das partículas é calculado através do coeficiente de difusão translacional, obtido através de uma função de autocorrelação aplicada ao sinal elétrico emitido pelo fotodetector (HOLLER *et al.*, 2009).

As análises de tamanho de partícula foram realizadas em um equipamento Zetasizer Nano da marca Malvern, Nano – ZS. Para análise do tamanho de partícula, as amostras de látex foram diluídas numa proporção látex/água deionizada 1:50. Em seguida, 2 mL da amostra de látex diluída foi adicionada em uma cubeta de poliestireno.

Todas as amostras foram analisadas por três vezes pelo equipamento.

5. RESULTADOS

5.1. Polimerização em massa

5.1.1. Análise gravimétrica

A polimerização em massa foi realizada com o objetivo de tentar entender como o NaHCO_3 é capaz de interferir na reação de polimerização controlada via NMRP. Em Montezuma (2011) foi possível observar que a adição de NaHCO_3 na polimerização NMRP em emulsão, usando TEMPO como controlador, em temperaturas inferiores a $100\text{ }^\circ\text{C}$ (90 e $95\text{ }^\circ\text{C}$) permitiu a formação de polímero controlado após um tempo de indução. Naquele trabalho não foram feitos testes para verificar se a adição de NaHCO_3 estaria promovendo alguma reação secundária que permitisse a ocorrência da polimerização controlada em temperaturas menores que $100\text{ }^\circ\text{C}$. No presente trabalho, iniciou-se a pesquisa usando bicarbonato de sódio na polimerização em massa, na qual menos componentes estão presentes no sistema reacional, facilitando a abordagem do problema. É sabido que o bicarbonato de sódio pode se dissociar e se decompor a temperaturas próximas das usadas em Montezuma (2011), através da seguinte reação:



As hipóteses possíveis são de que algum dos componentes da dissociação do NaHCO_3 ou o próprio NaHCO_3 poderia estar afetando o equilíbrio da reação de ativação/desativação, deslocando a reação no sentido da formação de moléculas ativas, ou o bicarbonato de sódio e/ou seus produtos de dissociação estariam, de alguma forma, atuando como catalisadores da reação de polimerização. Para entender melhor o sistema, foram realizadas polimerizações convencionais e controladas (NMRP), ambas em massa e em ampolas, usando-se ou não o NaHCO_3 , e os resultados obtidos foram comparados em termos de conversão e massas molares.

Os parâmetros de reação utilizados, para a polimerização em massa, foram TBEC (0,036 mol/L) como iniciador, temperatura de polimerização de 125 °C ou 90 °C e tempo de reação de 2 h. Para as reações de polimerização controlada, a razão molar [TEMPO]/[TBEC] utilizada foi de 1,1, no caso das reações na presença de NaHCO₃ a porcentagem de NaHCO₃ utilizada foi de 0,75 % em relação ao monômero.

Os experimentos conduzidos a 125 °C foram realizados em duplicata para a polimerização convencional e para a polimerização controlada, com e sem NaHCO₃, enquanto os experimentos conduzidos a 90 °C foram realizados apenas uma vez. Os gráficos obtidos estão apresentados a seguir.

As Figuras 5.14, 5.15 e 5.16 apresentam as curvas de conversão *versus* tempo da polimerização convencional, controlada sem NaHCO₃ e controlada com NaHCO₃, de poliestireno a 125 °C, utilizando TEMPO como agente controlador, respectivamente.

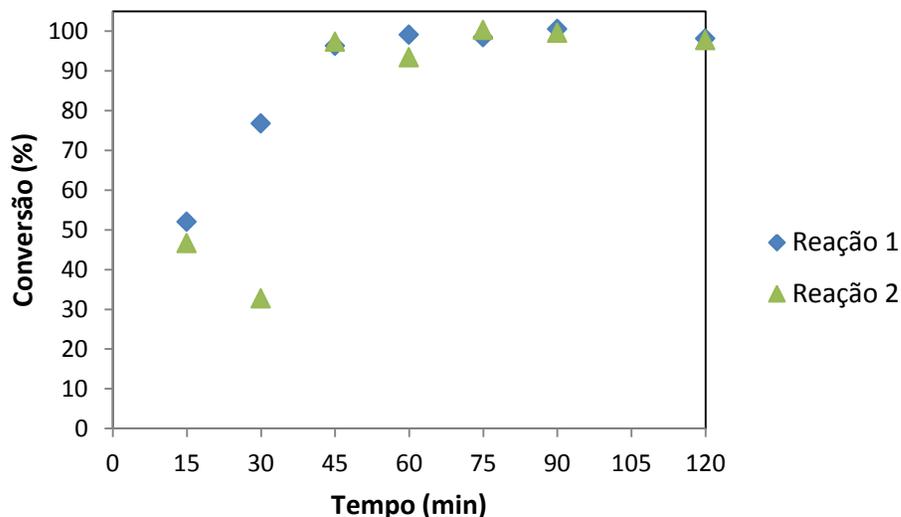


Figura 5.14 – Resultados de conversão *versus* tempo, da duplicata da polimerização em massa convencional de PS à 125 °C.

A Figura 5.14 mostra que os resultados obtidos para as duas reações são muito próximos, indicando uma reprodutibilidade do método experimental utilizado. Apenas o ponto de 30 minutos apresenta uma diferença entre as duas reações, possivelmente relacionado a erros de pesagem durante as etapas da análise gravimétrica. São obtidos

elevados valores de conversão logo no início da reação, característica de reações convencionais de polimerização em massa.

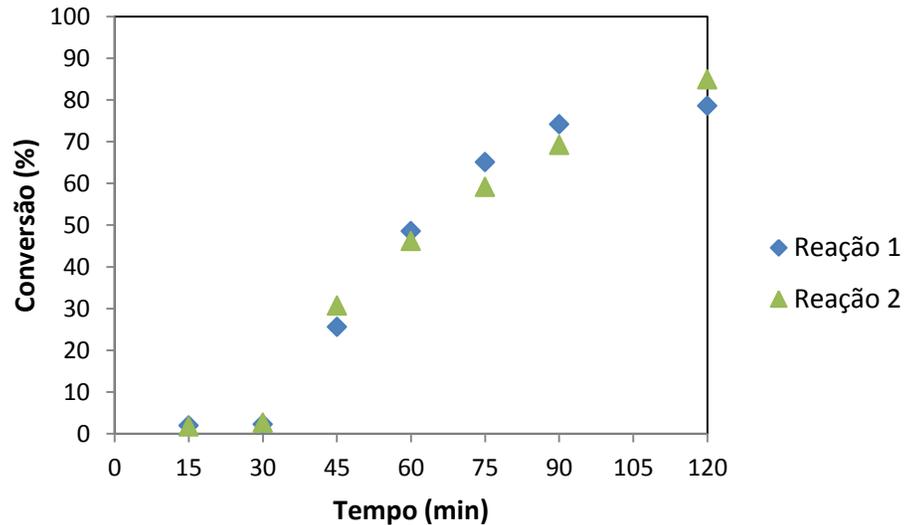


Figura 5.15 – Resultados de conversão *versus* tempo, da duplicata da polimerização em massa controlada, sem NaHCO_3 , de PS à 125 °C.

A polimerização controlada sem NaHCO_3 também apresenta resultados semelhantes nas duas reações realizadas. A Figura 5.15 mostra que para as duas reações há um período de indução de 30 minutos. Esse período de indução sugere que ocorre devido ao excesso de TEMPO que há no meio reacional, com isso o equilíbrio que ocorre entre espécies dormentes e espécies ativas tende a deslocar para o lado da formação de espécies dormentes. Com o passar do tempo há uma diminuição de TEMPO, devido o aumento de radicais gerados pela decomposição do iniciador que irá capturar moléculas de TEMPO e com isso é possível que haja a propagação de cadeias poliméricas (GONÇALVES, 2006).

A reação ocorreu de maneira rápida, com 2 h de reação foi possível obter valores elevados de conversão, próximo de 90%, não levando em consideração o período de indução, observa-se que há uma tendência de crescimento linear da conversão com o tempo, característica da polimerização controlada, uma vez que as cadeias poliméricas tendem a apresentar um crescimento uniforme.

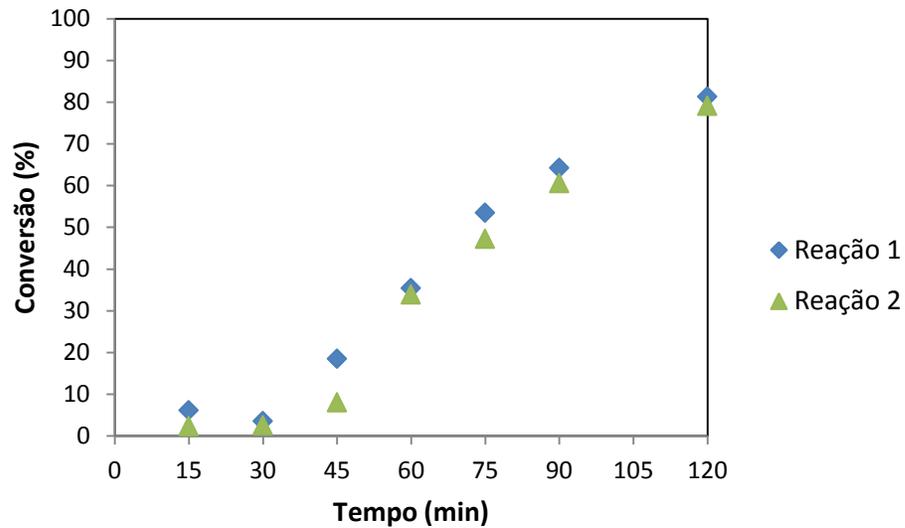


Figura 5.16 – Resultados de conversão *versus* tempo, da duplicata da polimerização em massa controlada, com NaHCO_3 , de PS à 125 °C.

A polimerização controlada com NaHCO_3 (Figura 5.16) também apresenta reprodutibilidade em seus resultados e tem o mesmo comportamento das reações controladas, sem NaHCO_3 , apresentando tempo de indução de 30 minutos e crescimento linear da conversão com o tempo. A fim de melhor compreender os resultados obtidos, a seguir, será apresentada, em um gráfico, a média das conversões obtidas para as três condições de reação testadas. A Figura 5.17 apresenta a curva de conversão *versus* tempo da polimerização convencional e controlada, com e sem NaHCO_3 , de poliestireno a 125 °C, utilizando TEMPO como agente controlador.

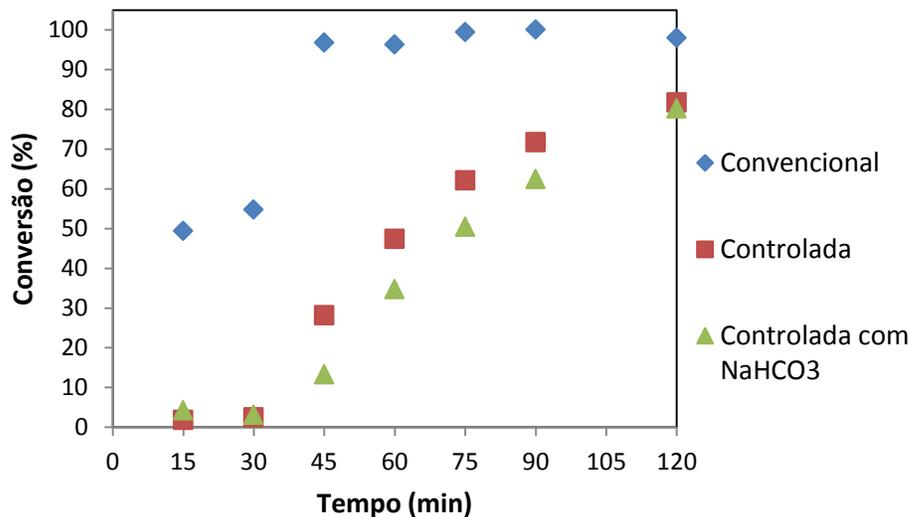


Figura 5.17 – Resultados de conversão *versus* tempo de polimerização em massa convencional e controlada, com e sem NaHCO₃, de PS à 125 °C.

Na polimerização controlada, quando comparada com a polimerização convencional (Figura 5.17) observa-se que há uma diminuição na taxa de reação, uma vez que a primeira polimerização é bem mais lenta.

Verifica-se que na polimerização controlada com e sem NaHCO₃ as conversões para os dois casos são semelhantes. A partir de 45 minutos, foi observado que a reação contendo NaHCO₃ no meio reacional tende a apresentar uma taxa de conversão menor, atingindo valores de conversão inferior à polimerização controlada sem NaHCO₃. Este comportamento foi observado (com conversão menor para a polimerização com NaHCO₃) em todas as reações utilizadas e não apenas no gráfico da Figura 5.17, onde apresenta-se as médias das duplicatas realizadas das reações de polimerização convencional, controlada sem NaHCO₃ e controlada com NaHCO₃.

Na polimerização controlada ocorre um período de inatividade no início da reação (entre 0 e 30 minutos). Isto ocorre, pois na polimerização controlada ocorre um equilíbrio entre as espécies dormentes e espécies ativas. No início da polimerização há um excesso de TEMPO, o que favorece o deslocamento do equilíbrio no sentido do aumento de concentração das espécies dormentes, diminuindo a taxa de polimerização, conseqüentemente diminuindo a conversão do monômero. Conforme ocorre o aumento

no número de radicais no meio reacional, gerados pela constante de decomposição do iniciador, há o consumo de TEMPO livre no meio reacional, e isto permite que a polimerização seja iniciada. Observa-se que a adição de NaHCO_3 não afeta o tempo de indução, como o sistema em massa não tem água, o NaHCO_3 não exerce seu efeito tampão e o radical nítróximo é favorecido.

Na polimerização convencional a taxa de reação é maior, já que não existe o processo de ativação-desativação das espécies, e todos os radicais gerados estão no meio reacional como espécies ativas e em propagação. Ao contrário da polimerização convencional, na polimerização controlada as cadeias poliméricas crescem mais lentamente, já que o TEMPO transforma radicais ativos em espécies dormentes, impossibilitando a propagação dos mesmos. Isto permite obter cadeias poliméricas com tamanhos uniformes, através do equilíbrio entre as espécies dormentes e ativas, porém diminui a taxa de polimerização.

Uma outra maneira de apresentar os valores de conversão é através de um gráfico de $\ln(M_0/M)$, na qual M_0 é a concentração inicial do monômero e M é a concentração de monômero no tempo x . Para polimerização controlada, esse gráfico apresenta tendência linear com o tempo, partindo do ponto zero. Na Figura 5.18 e 5.19 estão representados o gráfico de $\ln(M_0/M)$ *versus* tempo para a polimerização convencional e controlada, respectivamente.

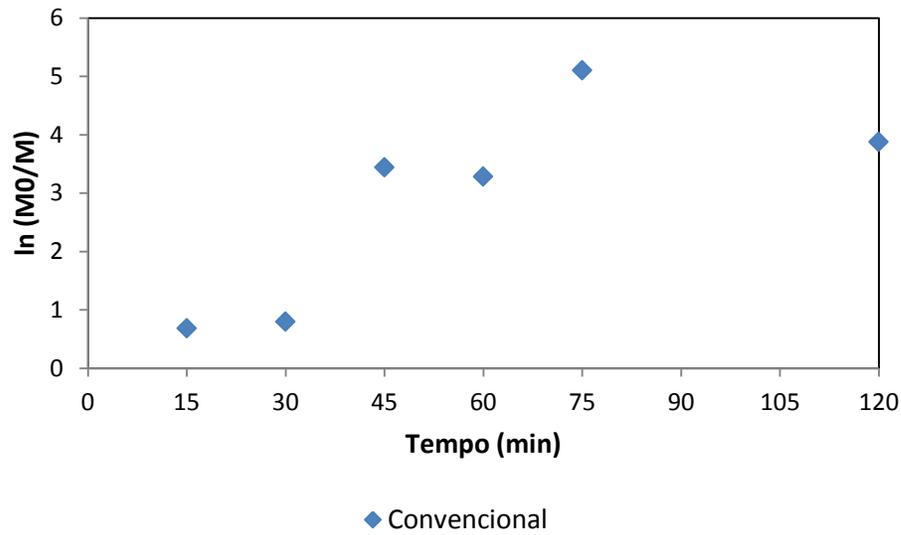


Figura 5.18 – $\ln (M_0/M)$ versus tempo para a polimerização em massa convencional de PS à 125 °C.

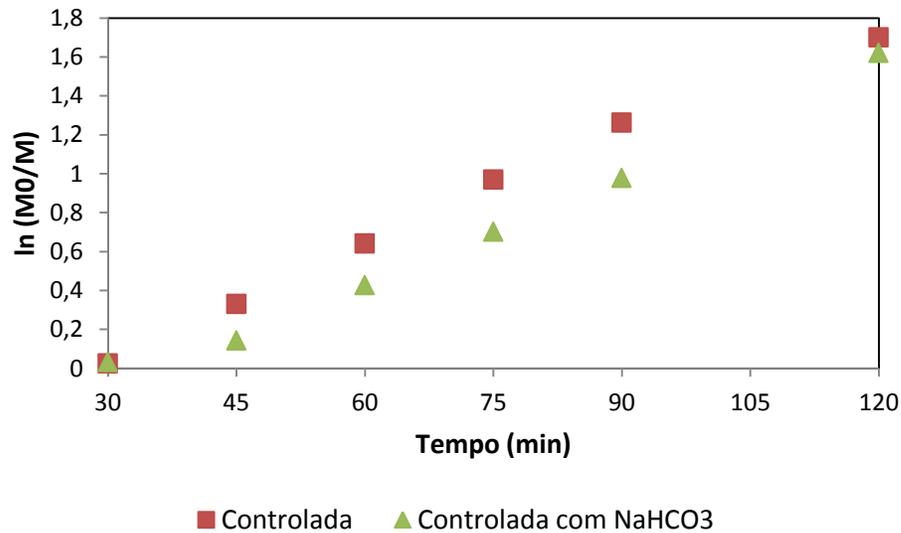


Figura 5.19 – $\ln (M_0/M)$ versus tempo para a polimerização em massa controlada, com e sem NaHCO₃, de PS à 125 °C.

Para a polimerização convencional (Figura 5.18) não é observada uma tendência linear entre os pontos, já para a polimerização controlada, com e sem

NaHCO_3 , há uma linearidade entre os pontos obtidos, caracterizando uma polimerização controlada.

Com o objetivo de analisar a polimerização controlada em temperaturas baixas, foram realizadas reações a uma temperatura de 90 °C. A Figura 5.20 apresenta a curva de conversão *versus* tempo da polimerização convencional e controlada, com e sem NaHCO_3 , utilizando TEMPO como agente controlador, de poliestireno a 90 °C.

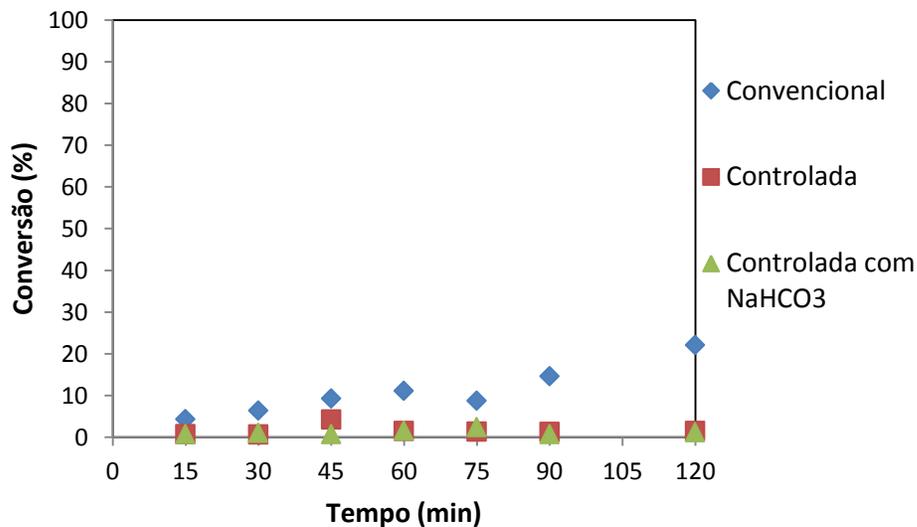


Figura 5.20 – Resultados de conversão *versus* tempo de polimerização em massa controlada, com e sem NaHCO_3 , e convencional de PS à 90 °C.

Temperaturas mais baixas de polimerização tendem a diminuir a taxa de polimerização e iniciação, isto pode ser observado na Figura 5.20, na qual foi utilizada uma temperatura de polimerização de 90 °C para as mesmas condições de reação utilizadas a 125 °C. É possível verificar que a conversão da reação é muito inferior, quando comparado com os resultados obtidos a 125 °C. Com 2h de reação, o máximo de conversão atingido foi de 20% na polimerização convencional. Para a polimerização controlada pode-se dizer que a polimerização foi praticamente inexistente, uma vez que a conversão da reação não atingiu nem 5%. Estes resultados sugerem que é necessário testar a reação de polimerização a 90 °C com uma concentração de iniciador maior também, e verificar como as curvas se comportam a altas conversões.

Assim como observado para a polimerização controlada sem NaHCO_3 , para a polimerização controlada na presença de NaHCO_3 à $90\text{ }^\circ\text{C}$, a conversão é muito baixa, sendo que a polimerização pode ser considerada praticamente inexistente, uma vez que o máximo de conversão atingido foi de aproximadamente 4%.

À $90\text{ }^\circ\text{C}$ pode-se observar que a polimerização convencional apresenta conversão superior a da polimerização controlada, uma vez que a conversão atingida na polimerização convencional no mesmo intervalo de tempo foi maior que na polimerização controlada.

A fim de verificar se a reação de polimerização controlada com TEMPO realmente não ocorre a temperaturas baixas, foram realizadas reações à $90\text{ }^\circ\text{C}$ utilizando uma concentração de iniciador maior. A concentração de iniciador utilizada foi de $0,144\text{ mol/L}$, ou seja, 4 vezes maior que a concentração de iniciador que havia sido utilizada ($0,036\text{ mol/L}$). A razão molar entre TEMPO e iniciador foi mantida a mesma em todas as reações.

Os resultados obtidos para as reações utilizando uma concentração maior de iniciador, a $90\text{ }^\circ\text{C}$, estão representados pela Figura 5.21.

Em um tempo de 8 h de reação, observa-se que para a polimerização convencional foram obtidas altas conversões, atingindo 100% de conversão em aproximadamente 300 minutos de reação. Já a polimerização controlada, como pode ser visto na Figura 5.21 não atingiu conversão maior do que 10%. Isto indica que a baixas temperaturas, o agente controlador utilizado, neste caso o TEMPO, está atuando como inibidor da reação, capturando as espécies ativas e mantendo as mesmas no sistema como cadeias dormentes.

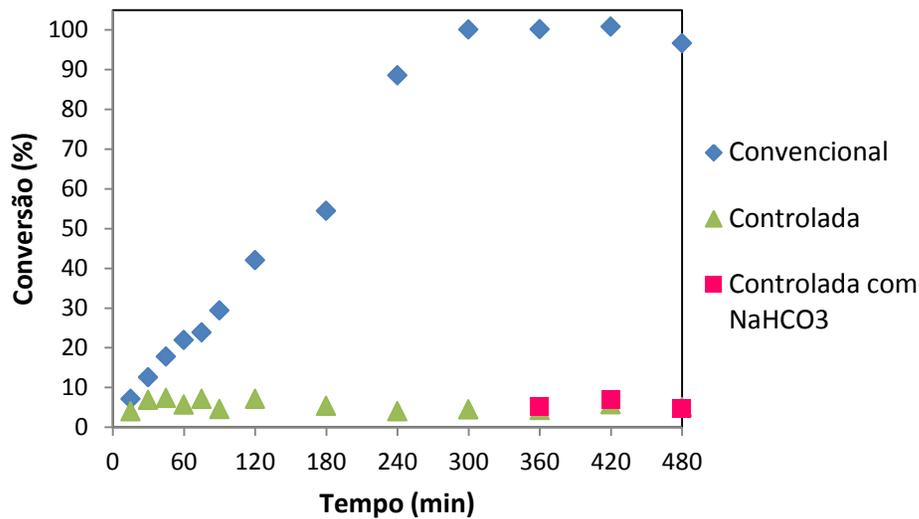


Figura 5.21 – Resultados de conversão *versus* tempo de polimerização em massa controlada, com e sem NaHCO₃, e convencional de PS à 90 °C, utilizando concentração de iniciador igual a 0,144 mol/L.

Verifica-se através da Figura 5.21, que tanto a reação controlada sem NaHCO₃ quanto a reação com NaHCO₃ não apresentam valores de conversão superiores a 10%. Isto indica que a presença de NaHCO₃ no meio reacional não parece efetiva para acelerar a reação de polimerização controlada via NMRP na polimerização em massa.

Utilizando uma concentração de iniciador de 0,144 mol/L e um tempo de reação de 480 minutos (8 h), foi possível obter uma conversão de 100% para a polimerização convencional. Porém, para a polimerização controlada, com e sem NaHCO₃, a conversão não passou de 10%. Isso indica que, a baixas temperaturas, o TEMPO está atuando como inibidor da reação.

Foram realizadas algumas reações testes a 95 e a 115 °C, a fim de confirmar se realmente a reação não iria ocorrer na presença de TEMPO em temperaturas inferiores a 120 °C, e como já esperado, a conversão obtida para essas reações foram muito baixas, semelhantes ao perfil obtido na Figura 5.21.

Através dos resultados obtidos utilizando a polimerização em massa é possível observar que a reação controlada com TEMPO mesmo quando é adicionado bicarbonato de sódio ao meio reacional não ocorre em temperatura inferior a 120 °C.

Comportamento diferente do que foi observado por Montezuma *et al.*, (2012) para a polimerização controlada com TEMPO em emulsão, na qual foi possível obter elevadas taxas de conversão, para temperaturas de 95 e 90 °C quando se usa bicarbonato de sódio.

Os polímeros produzidos com e sem bicarbonato de sódio foram caracterizados, conforme apresentado nas próximas seções, com o objetivo de investigar uma possível interferência do bicarbonato de sódio no polímero sintetizado.

5.1.2. Cromatografia de permeação em gel (GPC)

Na Figura 5.22 está representada a curva de massa molar numérica média (M_n) *versus* conversão para a polimerização em massa convencional e controlada de PS às 125 °C.

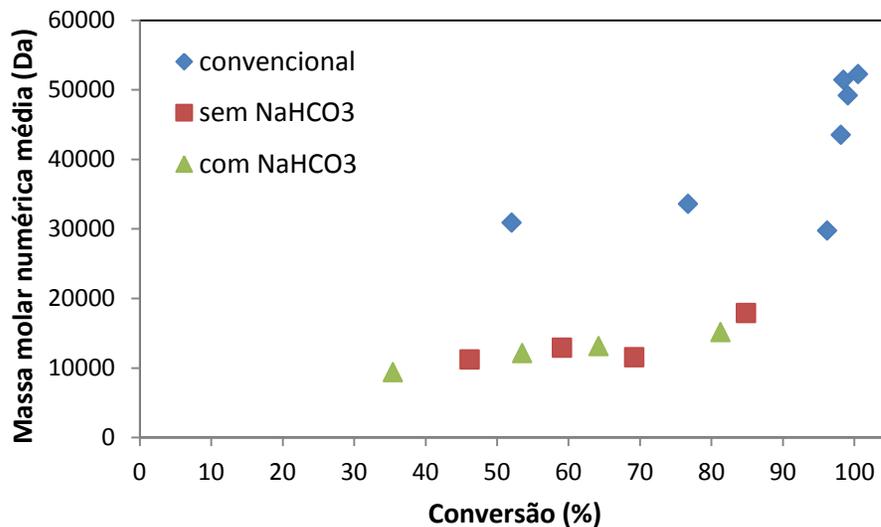


Figura 5.22 – Massa molar numérica média *versus* conversão da polimerização em massa convencional e controlada, com e sem NaHCO₃, de PS à 125 °C.

A polimerização convencional apresenta elevadas massas molares logo no início da reação. As massas molares numéricas médias obtidas se encontram na faixa de 30.000 a 52.000 Da.

Para melhor visualização, a Figura 5.23 apresenta os resultados de massa molar numérica média obtidos apenas para as amostras da polimerização em massa controlada, com e sem NaHCO_3 .

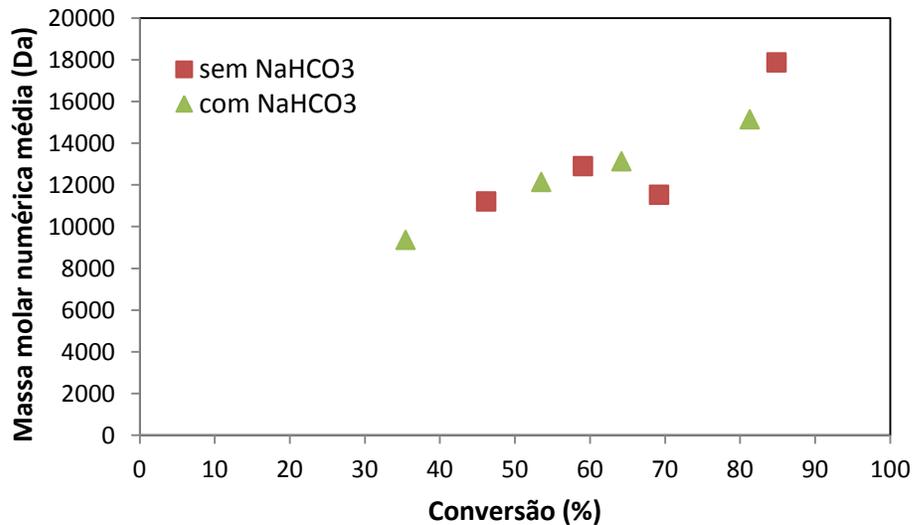


Figura 5.23 – Massa molar numérica média *versus* conversão da polimerização em massa controlada, com e sem NaHCO_3 , de PS à 125 °C.

Segundo a literatura, a tendência linear que as massas molares em polimerização controlada apresentam se deve ao fato de que os radicais nitróxidos capturam os radicais gerados pela dissociação do iniciador dando origem ao processo de ativação-desativação. As espécies desativadas momentaneamente são ativadas novamente ao longo da reação, conforme os radicais ativos se propagam, isto faz com que as cadeias poliméricas cresçam uniformemente e com isso as massas molares tendem a aumentar de maneira uniforme também (BELICANTA, 2008; GONÇALVES, 2006).

O perfil de polidispersidade obtido para a polimerização em massa convencional e controlada de PS à 125 °C se encontra na Figura 5.24.

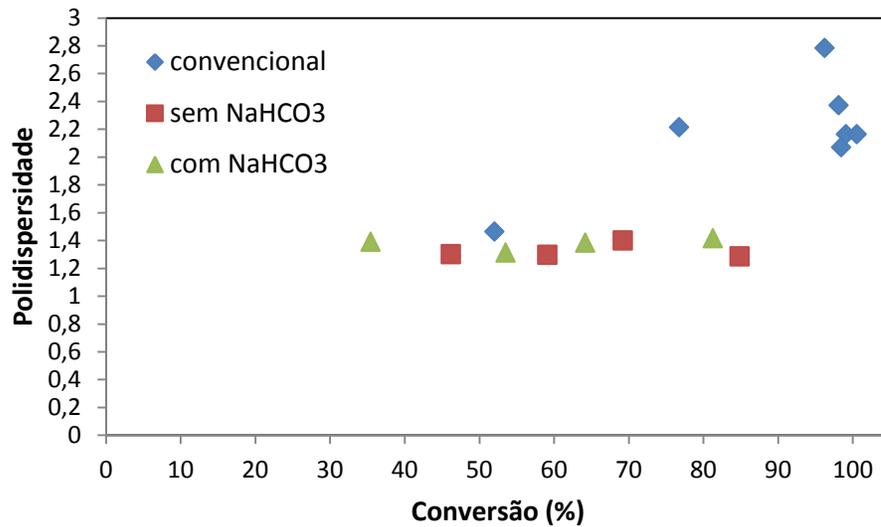


Figura 5.24 – Índice de polidispersidade *versus* conversão da polimerização em massa convencional e controlada, com e sem NaHCO₃, de PS à 125 °C.

Observa-se que os valores de polidispersidade (PDI) obtidos na polimerização controlada com e sem NaHCO₃ foram inferiores a 1,5, valor limite para que uma polimerização seja considerada controlada. Já para a polimerização convencional, são observados valores elevados de PDI (aproximadamente 2,37 para tempo de reação igual a 120 minutos). O processo de ativação-desativação que ocorre na polimerização controlada diminui a concentração de espécies ativas presentes no meio reacional, em consequência, a terminação de cadeia polimérica em uma mesma conversão é menor.

Não foram obtidos perfis de massa molar e PDI para a polimerização a 90 °C, pois como a conversão para esta polimerização foi muito baixa, não foi obtido material suficiente para realização da análise de GPC.

5.1.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas com o objetivo de verificar uma possível interferência da presença do NaHCO₃ na temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero obtido.

Os resultados obtidos, no segundo aquecimento, de DSC se encontram na Figura 5.25.

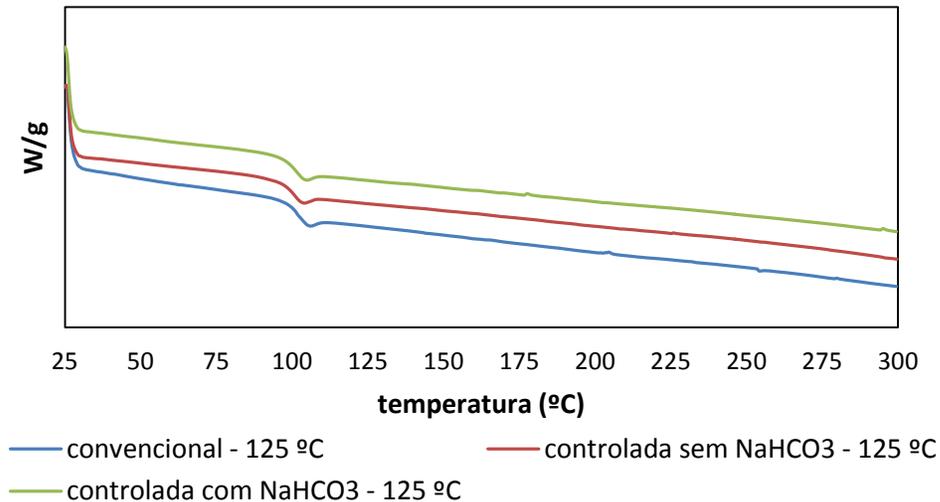


Figura 5.25 – Curva de DSC do PS obtido por polimerização em massa convencional e controlada, com e sem NaHCO₃ à 125 °C.

A Tg obtida para o PS, sintetizado via polimerização convencional, foi de 100,67 °C, já para o PS, sintetizado via polimerização controlada com e sem NaHCO₃, a Tg foi de 98,79 e 99,51 °C, respectivamente.

Os valores de Tg obtidos para o PS, tanto na polimerização convencional quanto na polimerização controlada, foram muito semelhantes. Verifica-se uma pequena variação de uma amostra para outra, mas não se pode dizer que há uma variação significativa, ou seja, a Tg dos materiais analisados praticamente não se altera.

A presença do NaHCO₃ no meio reacional não influenciou na Tg do material, uma vez que a diferença entre a Tg do polímero obtido pela polimerização sem NaHCO₃ e a Tg do polímero obtido pela polimerização com NaHCO₃ não difere nem em 1 °C, sendo que esta pequena diferença pode estar associada até mesmo ao erro de medição do equipamento.

5.1.4. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A fim de identificar possíveis grupos funcionais relacionados à molécula do NaHCO_3 , foram realizadas análises de FTIR nas amostras de polímero obtido.

Inicialmente foi obtido o espectro de infravermelho do poliestireno, através da polimerização convencional, sem adição de NaHCO_3 . O espectro obtido se encontra na Figura 5.26.

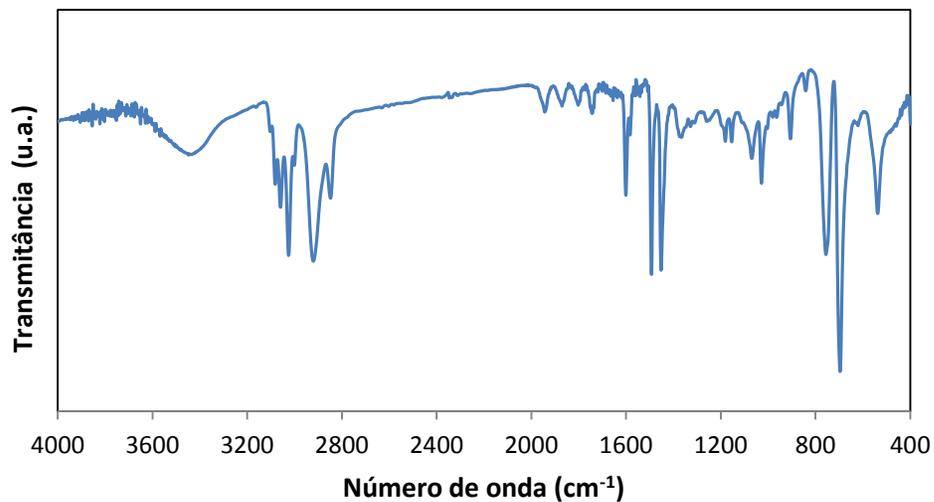


Figura 5.26 – Espectro de infravermelho do poliestireno, obtido através da polimerização em massa a 125 °C.

Os grupos funcionais identificados através da análise do espectro, estão identificados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Grupos funcionais identificados na amostra de poliestireno, obtido através da polimerização convencional em massa a 125 °C.

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional
3400	O – H (deformação axial)
3022	C – H (deformação axial)
2912	C – H (deformação axial)
1934	C = C (aromáticos)
1861	C = C (aromáticos)
1753	C = C (aromáticos)
1736	C = C (aromáticos)
1599	C = C (aromáticos)
1493	CH ₂ (deformação angular)
1356	CH ₂ (deformação angular)
1026	C – H (fora do plano, anel aromático)
903	RCH = CH ₂ (deformação angular fora do plano)
750	Anel aromático (deformação angular)
696	Anel aromático (deformação angular)
534	C – H (deformação axial)

Como pode ser observado na Tabela 5.6, o espectro do poliestireno apresenta bandas em 3400 cm⁻¹ referentes à deformação axial dos átomos de hidrogênio ligados ao oxigênio, ou seja, grupo funcional O–H. Esta banda indica presença de água na amostra, provavelmente água residual da etapa de lavagem do monômero ou umidade do ambiente.

Na região de 3022 – 2912 cm⁻¹ foram detectadas bandas relacionadas à deformação axial do grupo funcional C–H. Já em 1934 – 1736 cm⁻¹ as bandas se referem às ligações duplas presentes no anel aromático. O pico em 1599 cm⁻¹ está relacionado à deformação axial de duplas ligações, neste caso se refere à ligação dupla C=C presente no anel aromático.

As bandas detectadas na região de 1493 e 1356 cm^{-1} estão relacionadas à deformação angular de grupos CH_2 . O sinal detectado em 1026 cm^{-1} é referente ao grupo C–H fora do plano do anel aromático. A banda detectada em 903 cm^{-1} está relacionada à deformação angular do grupo funcional $\text{RCH}=\text{CH}_2$ fora do plano. Na região de 750 – 696 cm^{-1} foram detectadas bandas que estão relacionadas à deformação angular do grupo C–H presente em anel aromático e, em 534 cm^{-1} é referente à deformação axial do grupo C–H presente no anel aromático, ou seja, todas as bandas referentes a estrutura do PS.

Na Figura 5.27 está representado o espectro de FTIR obtido para o PS, sintetizado via polimerização controlada em massa, sem adição de NaHCO_3 ao meio reacional.

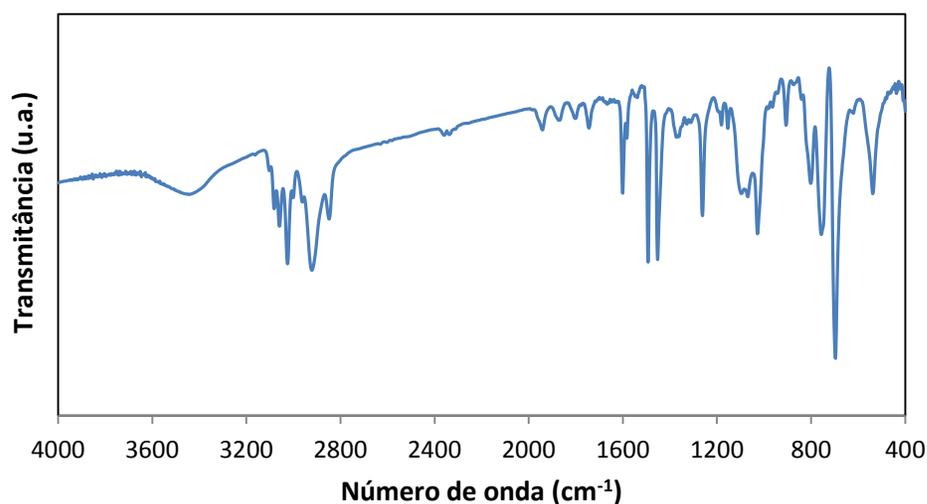


Figura 5.27 – Espectro de infravermelho do poliestireno, obtido através da polimerização em massa controlada a 125 °C.

Como pode ser observado através da Figura 5.23, o espectro do PS via polimerização controlada é muito semelhante ao do PS obtido via polimerização convencional. Além das bandas observadas para o PS obtido por polimerização convencional, foram detectadas bandas em 1259 e 769 cm^{-1} . Em 1259 cm^{-1} o sinal detectado é referente ao grupo funcional C–N presente na estrutura do TEMPO, este sinal indica que há TEMPO residual no polímero sintetizado.

O espectro obtido para o PS sintetizado via polimerização controlada com NaHCO_3 está representado pela Figura 5.28.

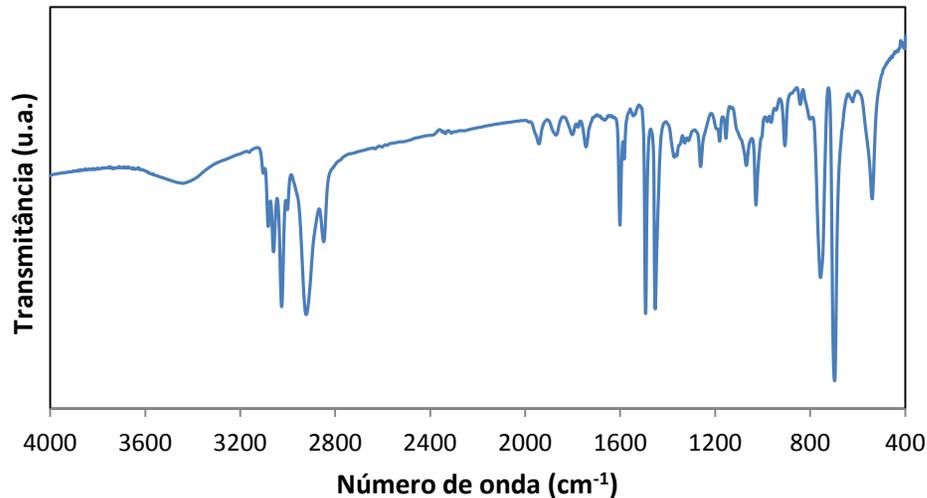


Figura 5.28 – Espectro de infravermelho do poliestireno obtido através da polimerização em massa controlada, com NaHCO_3 , a 125 °C.

Assim como para o PS obtido via polimerização controlada sem NaHCO_3 , o espectro do PS com NaHCO_3 é semelhante ao espectro do PS sem aditivos. A diferença entre o espectro do PS com e sem NaHCO_3 está na banda em 1257 cm^{-1} , referente o grupo C–N presente na molécula do TEMPO, na qual a intensidade deste sinal no espectro do PS com NaHCO_3 é bem menor quando comparado com o espectro do PS sem NaHCO_3 .

Na Figura 5.29 está representado o espectro obtido para a o PS obtido via polimerização convencional e controlada com e sem NaHCO_3 .

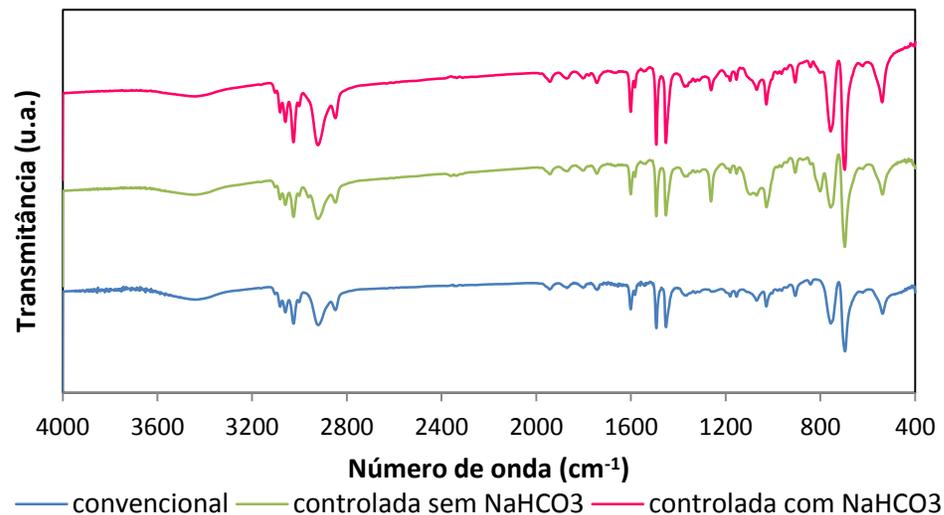


Figura 5.29 – Espectro de infravermelho do poliestireno obtido através da polimerização em massa convencional e controlada, com e sem NaHCO_3 , a $125\text{ }^\circ\text{C}$.

Assim como já observado anteriormente, quando analisado os espectros individualmente, os espectros obtidos em todas as amostras são muito semelhantes, sendo observado nos espectros da polimerização controlada com e sem NaHCO_3 uma banda referente a ligação C–N (1259 cm^{-1}) presente na molécula de TEMPO. Porém não foi detectada nenhuma banda referente a reações secundárias que pudessem ter ocorrido na presença de NaHCO_3 . Isto sugere que o NaHCO_3 não interfere na reação de polimerização em massa ou a quantidade utilizada deste reagente é muito pequena e, conseqüentemente, o equipamento não detectou bandas características.

5.1.5. Espectroscopia Raman com transformada de Fourier (FT-Raman)

A fim de verificar uma possível interferência do NaHCO_3 quando adicionado ao meio reacional, que não tenha sido detectada no FTIR, foram realizadas análises de espectroscopia Raman com transformada de Fourier (FT-Raman), os espectros obtidos se encontram na Figura 5.30.

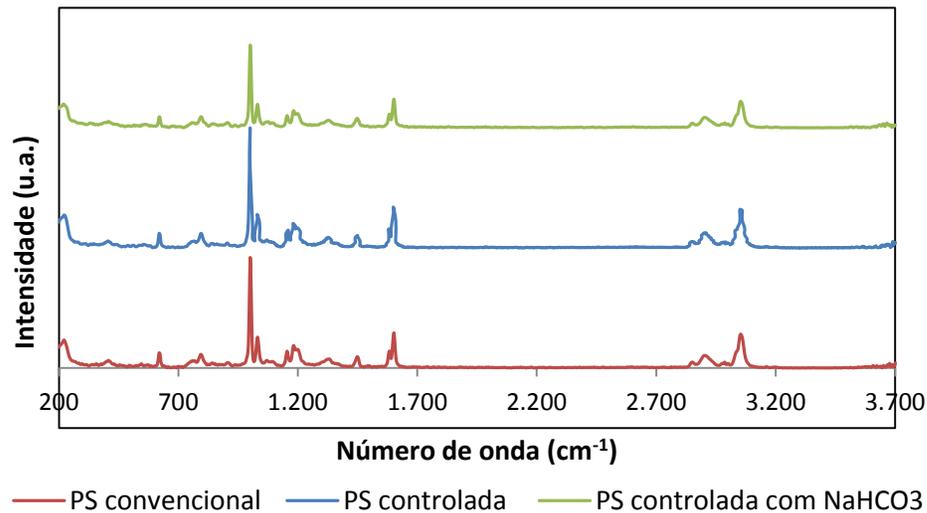


Figura 5.30 – Espectro FT-Raman do poliestireno, obtido através da polimerização em massa convencional, controlada sem NaHCO₃ e controlada com NaHCO₃, a 125 °C.

Como observado nas análises de FTIR, os espectros FT-Raman obtidos para as três amostras são idênticos, não sendo observado nenhum sinal diferente para nenhuma das amostras analisadas.

Os espectros das três amostras apresentam bandas alargadas, o que caracteriza material amorfo, correspondendo aos grupos funcionais presentes em sua estrutura. Em 570, 1000 e 1600 cm⁻¹ os picos detectados estão relacionados a vibração do anel aromático presente na estrutura do PS. O pico detectado em 742 cm⁻¹ corresponde às vibrações de cisalhamento das ligações C-C. Já os picos detectados em 1400 e 2850 cm⁻¹ estão relacionados a vibrações angulares do grupo H-C-H no plano e aos estiramentos do grupo C-H. Em 3050 cm⁻¹ foi detectado um pico referente ao estiramento do grupo C-H presente no anel aromático (SILVA, 1995; SOUZA *et al.*, 2009).

Diferente do que foi observado nos espectros de FTIR, surpreendentemente nos espectros obtidos por FT-Raman não foram detectados picos referentes à estrutura do TEMPO na amostra da reação de polimerização controlada e nem referente à estrutura do NaHCO₃ na amostra da reação de polimerização controlada com adição de NaHCO₃

ao meio reacional, foram detectados apenas picos referentes a estrutura do PS. A pequena quantidade utilizada de NaHCO_3 pode ser uma explicação também por não haver picos referentes a sua estrutura.

As análises de FTIR e FT-Raman foram realizadas com o objetivo de verificar uma possível interferência do NaHCO_3 nas cadeias poliméricas, assim como analisar uma possível formação de subprodutos na reação. Considerando as análises de FTIR e FT-Raman pode-se dizer que a adição de NaHCO_3 ao meio reacional na polimerização em massa não tem um efeito significativo no processamento do PS.

Concluídas as análises em polimerização em massa, foram realizadas polimerizações em meio heterogêneo (emulsão e miniemulsão) para avaliar o comportamento do NaHCO_3 nessas reações.

5.2. Polimerização em emulsão

5.2.1. Análise gravimétrica

Inicialmente foram realizadas reações de polimerização em emulsão convencional com e sem bicarbonato de sódio (NaHCO_3), com o objetivo de compreender possíveis efeitos do NaHCO_3 na polimerização convencional. Os parâmetros utilizados foram baseados em Montezuma *et al.*, (2012).

Foi utilizado como monômero o estireno e o persulfato de potássio (KPS) como iniciador. A temperatura empregada foi de 95°C em um tempo de reação de 60 minutos. Nas reações em que foi utilizado o NaHCO_3 , a quantidade empregada de NaHCO_3 foi de 0,75% em relação ao monômero.

Na Figura 5.31 estão representados os resultados obtidos de conversão para as reações de polimerização em emulsão convencional com e sem NaHCO_3 . As reações foram realizadas em triplicata, e foram obtidas as médias dos valores obtidos para a construção do gráfico.

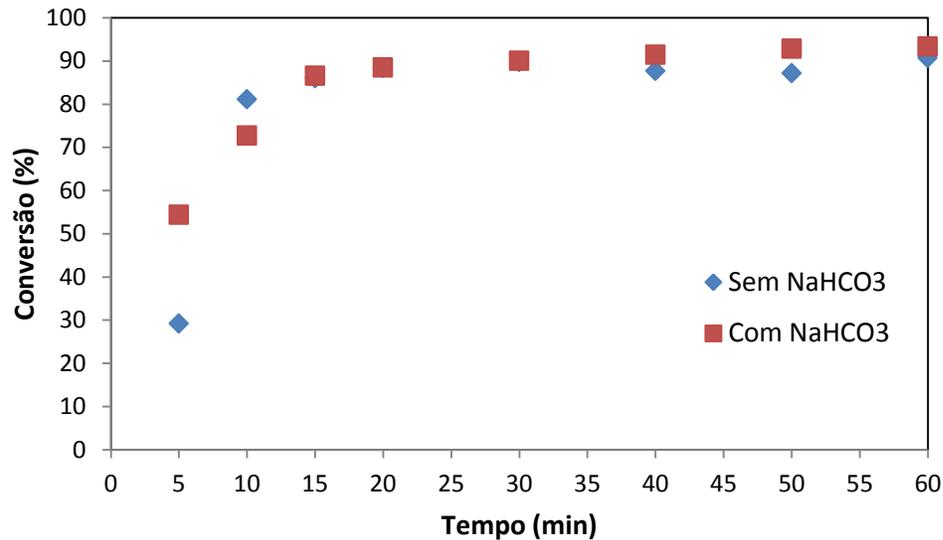


Figura 5.31 – Perfil de conversão *versus* o tempo da polimerização convencional em emulsão de PS à 95 °C, com e sem NaHCO₃, utilizando sistema fechado.

As reações ocorreram em sistema fechado, com um mínimo de pressão (~2 bar). Como pode ser observado, conversões altas são obtidas logo no início da reação, e, por volta de 10 minutos de reação, a conversão está em torno de 80% para a reação sem NaHCO₃ e 70% para a reação com NaHCO₃. Não houve uma diferença significativa na conversão das duas reações, e ao final da reação (60 minutos), as reações atingiram em torno de 90% de conversão.

Observa-se no início da reação um pequeno efeito de aceleração na reação contendo NaHCO₃, sendo que ao longo da reação a velocidade para as duas reações é praticamente a mesma. Os resultados obtidos para as três reações da triplicata foram muito próximos, indicando não só uma reprodutibilidade dos resultados, mas também esta tendência de conversão mais elevada no início da reação para o sistema com bicarbonato.

Na Figura 5.32 está representado o perfil de pH obtido nas reações de polimerização.

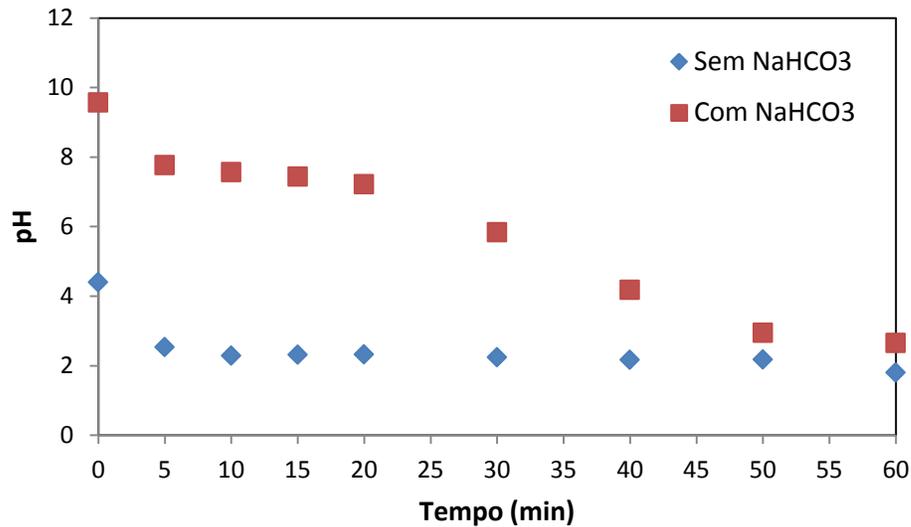


Figura 5.32 – Perfil de pH *versus* o tempo da polimerização convencional em emulsão de PS à 95 °C, com e sem NaHCO₃, utilizando sistema fechado.

O perfil de pH obtido mostra que a reação de polimerização em emulsão convencional sem NaHCO₃ ocorre em meio ácido, sendo que o pH do meio reacional variou entre 3,0 e 1,5. O caráter ácido da reação está relacionado à dissociação, em meio aquoso, do KPS.

O KPS se dissocia, através da ação do calor, gerando íons persulfato, que se dissociam em radicais íons sulfato, que são os responsáveis pelo início da polimerização. Porém, estes íons podem também realizar uma oxidação da água, produzindo radical íon sulfato ácido e o radical hidroxila, fazendo com que o pH do meio seja ácido (JOHNSON *et al.*, 2008). As Equações 8 e 9 representam a decomposição do íon persulfato e radical sulfato, respectivamente.



Em relação ao pH do meio reacional da reação de polimerização em emulsão convencional com NaHCO₃, o pH variou entre 8,0 e 2,5. Até os 20 minutos, o pH se

manteve praticamente o mesmo, na faixa de 7,5, ou seja, pH neutro. A partir deste ponto, nota-se que houve um decréscimo no pH chegando-se ao final da reação com um pH ácido (~ 2,5). O tempo de reação de 20 minutos é o ponto no qual a reação atinge praticamente o máximo de conversão (~90%), a partir deste ponto, praticamente não há alterações no valor de conversão. Isso indica que o NaHCO_3 funcionou como agente tampão na reação enquanto a polimerização estava ocorrendo, e a partir do momento em que o máximo de conversão foi atingido, observa-se que houve um destampamento do sistema, fazendo com que o pH do meio diminuísse de maneira significativa. Na Figura 5.33 está representado o gráfico de pH *versus* conversão para a reação de polimerização em emulsão convencional com NaHCO_3 .

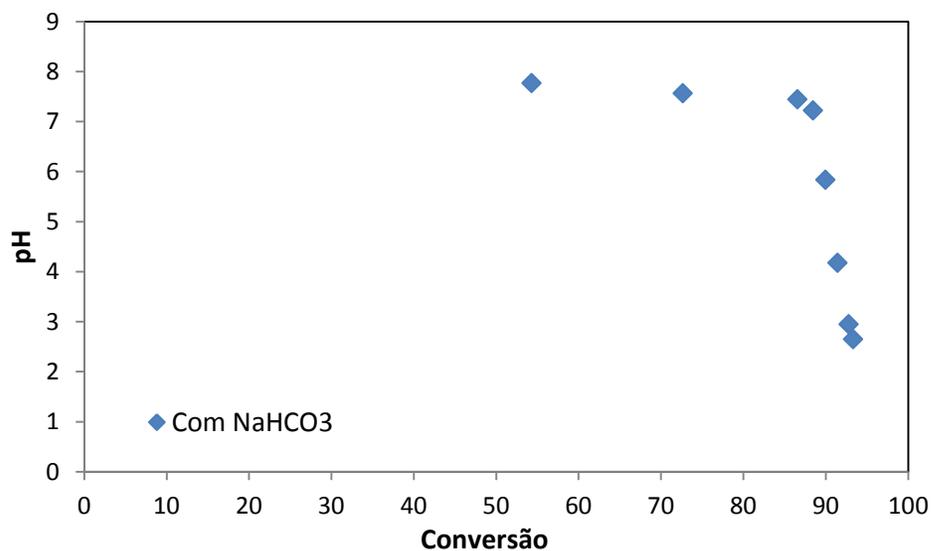


Figura 5.33 – Perfil de pH *versus* a conversão da polimerização convencional em emulsão de PS à 95 °C, com NaHCO_3 , utilizando sistema fechado.

A temperatura do meio reacional foi monitorada através de uma unidade de monitoramento acoplada ao reator. O perfil de temperatura do meio reacional está representado na Figura 5.34.

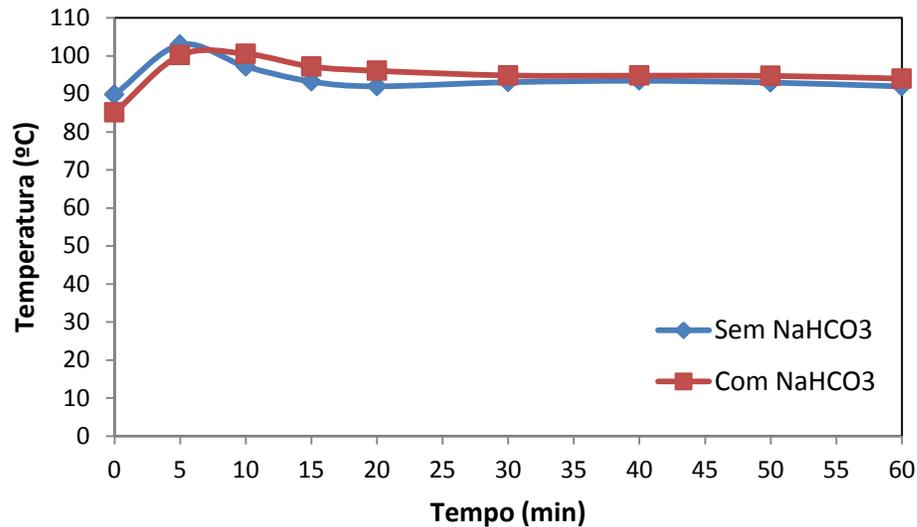


Figura 5.34 – Perfil de temperatura *versus* o tempo da polimerização convencional em emulsão de PS à 95 °C, com e sem NaHCO₃, utilizando sistema fechado.

O perfil de temperatura obtido não é o ideal, uma vez que houve muita oscilação da temperatura do meio reacional, principalmente por volta de 5 minutos de reação. Este pico pode estar relacionado ao calor gerado pelo início da polimerização, uma vez que a reação de polimerização é exotérmica e libera uma quantidade grande de calor. Observa-se que, mesmo sendo a temperatura nos 5 minutos iniciais da polimerização mais elevada para o caso da corrida sem bicarbonato de sódio, a conversão para o caso com bicarbonato de sódio é mais elevada no início da polimerização (vide conversões no tempo igual a 5 minutos na Figura 5.31). Isso significa que, de fato, a presença de bicarbonato de sódio pode estar tendo uma contribuição na aceleração da reação no início da polimerização. É sabido que a presença de bicarbonato de sódio nas reações convencionais de polimerização em emulsão torna o meio mais estável (MARINANGELO, 2010). O bicarbonato de sódio se dissocia em meio aquoso e pode ocorrer adsorção diferencial dos íons na superfície da partícula, aumentando a repulsão da dupla camada elétrica e conseqüentemente diminuindo os choques entre as partículas, contribuindo para uma maior estabilidade do sistema, o que corrobora com os resultados que foram obtidos neste trabalho.

A fim de obter um controle maior da temperatura, a reação de polimerização em emulsão foi realizada utilizando um sistema aberto, acoplando ao reator um condensador, com o objetivo de além de controlar a temperatura, minimizar perdas de material para o ambiente, uma vez que quando utilizado o sistema fechado, observou-se pela saída da purga uma pequena evaporação de reagentes do meio reacional.

Quando se utilizou sistema aberto (com condensador) houve um controle muito maior da temperatura do sistema. Apenas no início da reação a temperatura ficou um pouco acima de 90 °C, provavelmente essa variação ocorreu em consequência da liberação de calor que ocorre no sistema no início da reação, devido ao fato da reação de polimerização ser exotérmica. A Figura 5.35 mostra o perfil de temperatura do reator ao longo do tempo para a polimerização convencional, com e sem NaHCO₃, em emulsão de PS à 90 °C.

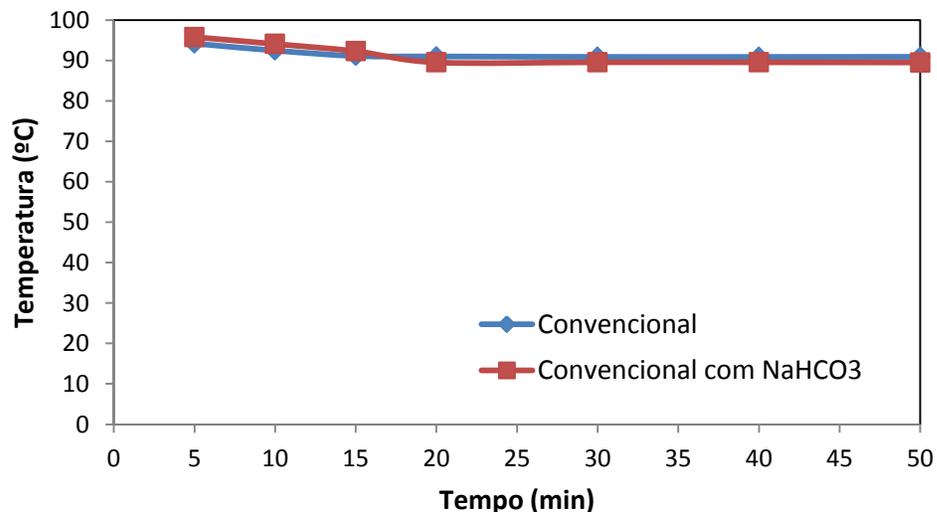


Figura 5.35 – Perfil de temperatura *versus* tempo da polimerização convencional, com e sem NaHCO₃ em emulsão de PS à 90 °C, utilizando sistema aberto.

As oscilações de temperatura no sistema fechado não foram significativas o suficiente para afetar a velocidade da reação. Entretanto, observou-se para o sistema aberto que foi possível atingir 100% de conversão, enquanto que no sistema fechado, o máximo de conversão obtido foi de 90%. Isso indica que não há perdas de reagentes por evaporação para o ambiente quando se utiliza o sistema aberto com condensador.

O perfil de conversão tanto para a reação com NaHCO_3 , quanto para a reação sem NaHCO_3 , é muito semelhante, sendo observada uma aceleração, sem NaHCO_3 , no início da reação. A Figura 5.36 mostra o perfil de conversão para a polimerização convencional, com e sem NaHCO_3 em emulsão à $90\text{ }^\circ\text{C}$ em sistema aberto, usando o condensador.

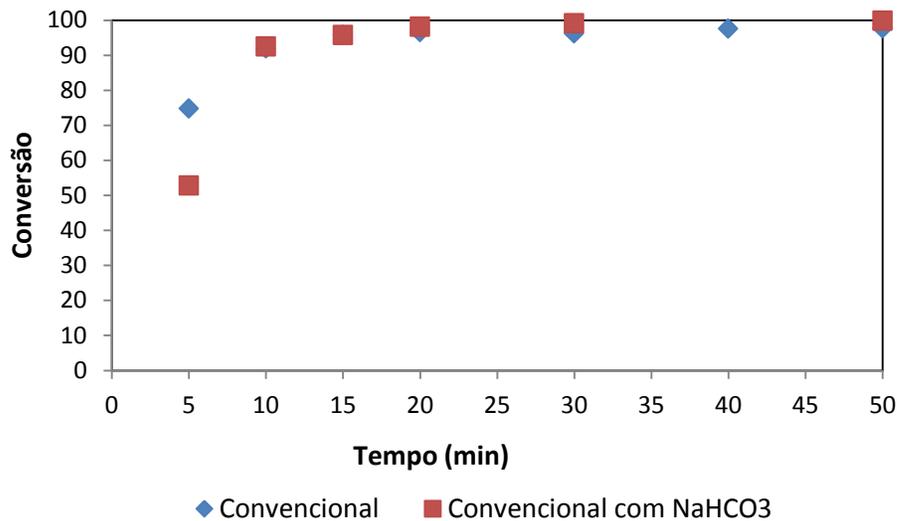


Figura 5.36 – Perfil de conversão *versus* tempo da polimerização convencional, com e sem NaHCO_3 , em emulsão de PS à $90\text{ }^\circ\text{C}$, utilizando sistema aberto.

Em relação ao pH do meio reacional, a reação convencional sem NaHCO_3 ocorre em meio ácido, e o pH variou entre 2,5 e 1,8, mesmo comportamento das reações utilizando sistema fechado. Já para a reação convencional com NaHCO_3 o pH manteve-se na faixa de pH neutro, variando entre 7,2 e 6,0. Diferente do comportamento observado para o sistema fechado, no qual houve um destamponamento do sistema e o pH ao final da reação apresentou caráter ácido. No sistema aberto não foi observado o destamponamento, e o pH manteve-se na região de pH neutro. Houve apenas um pequeno decréscimo no pH, sendo observado um pH de 6,0 ao final da reação, levemente ácido.

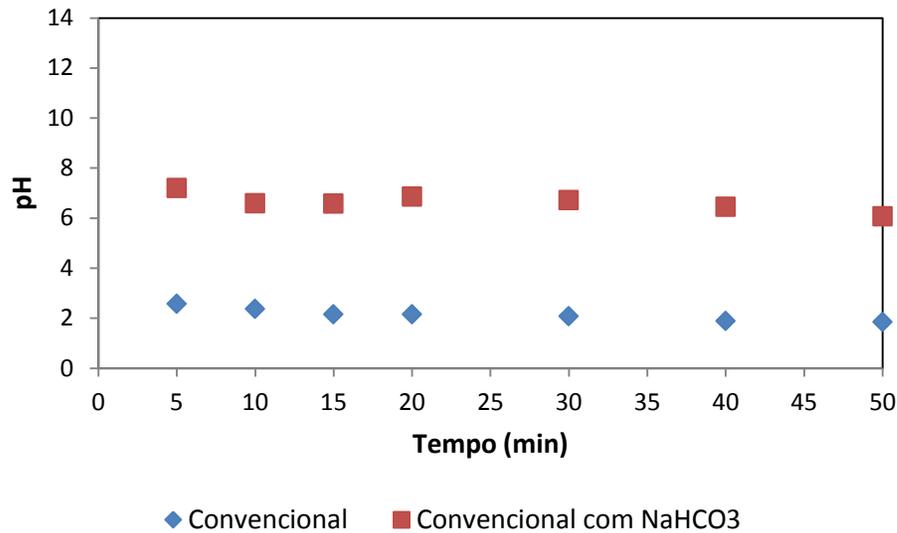


Figura 5.37 – Perfil de pH *versus* tempo para a polimerização convencional, com e sem NaHCO₃, em emulsão de PS à 90 °C, utilizando sistema aberto.

Assim, pode-se afirmar que o sistema aberto permitiu um melhor controle da temperatura do meio reacional, além de evitar perdas de reagentes para o ambiente. Este sistema, utilizando condensador, foi o escolhido para todas as reações seguintes.

Trabalhos disponíveis na literatura indicam que a polimerização controlada, utilizando TEMPO como agente controlador, não ocorre em temperaturas baixas, mais precisamente abaixo de 120 °C. Montezuma *et al.* (2012) testaram varias razões [TEMPO]/[iniciador] em uma reação controlada em emulsão a 95 °C, e não obtiveram sucesso em nenhuma dessas tentativas, pois a conversão nessas reações não ultrapassou os 2%. Quando adicionado NaHCO₃ ao meio reacional, foram obtidos resultados satisfatórios de conversão.

Neste trabalho foi realizada uma reação de polimerização em emulsão controlada com TEMPO a temperatura de 90 °C. A razão molar [TEMPO]/[Iniciador] utilizada foi de 1,2. Os resultados obtidos de conversão, através de análise gravimétrica, encontram-se na Figura 5.38.

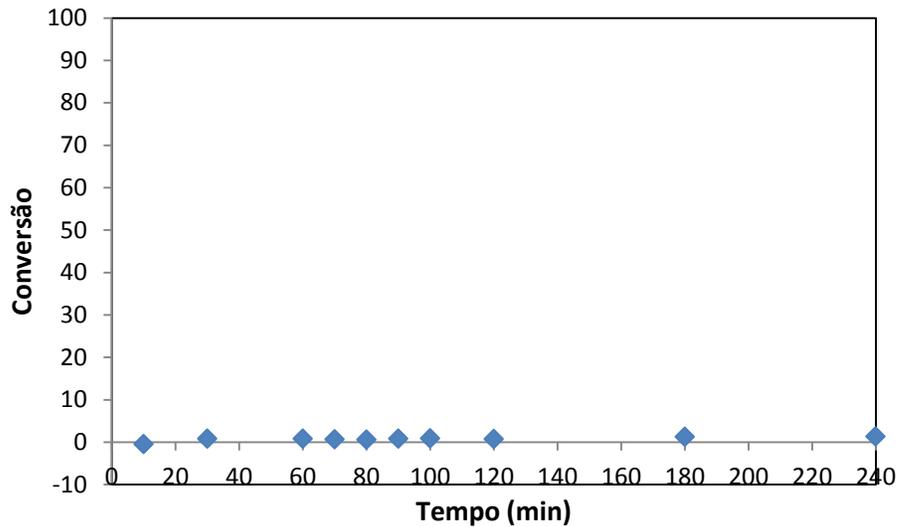


Figura 5.38 – Perfil de conversão *versus* tempo para a reação de polimerização controlada, com TEMPO, de estireno à 90 °C.

Os resultados obtidos indicam que a reação de polimerização na presença de TEMPO a 90 °C não ocorre. É possível verificar que, após 4 horas de reação, o máximo de conversão obtido não ultrapassa os 2%.

Mesmo assim a conversão obtida para essa reação é muito baixa, uma vez que o sólido seco é formado apenas por polímero, todos os outros componentes do látex são evaporados, ficando apenas o polímero formado, por isso na análise gravimétrica não são detectados os possíveis subprodutos formados.

Para avaliar o pH obtido ao longo da reação de polimerização, foi construído o perfil de pH do sistema reacional. Os resultados obtidos se encontram na Figura 5.39.

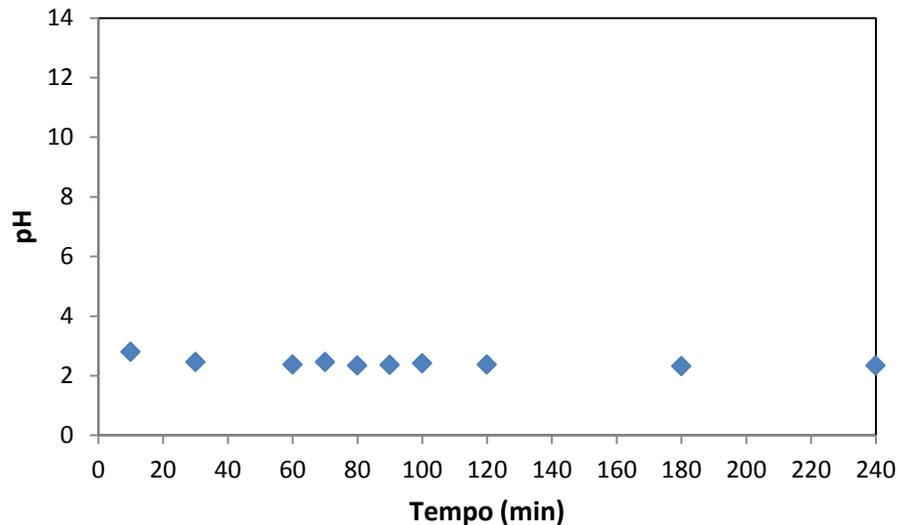


Figura 5.39 – Perfil de pH *versus* tempo para a reação de polimerização em emulsão controlada, com TEMPO, de estireno a 90 °C.

Os resultados obtidos mostram que o pH permanece praticamente igual ao longo de toda a reação. O pH da reação de polimerização controlada ficou na faixa de 2,3 – 2,7 variando muito pouco. Esse pH apresentado tem caráter ácido, sendo que esse caráter ácido, como já mencionado anteriormente, é devido provavelmente à dissociação do iniciador em íons com caráter ácido.

Um dos fatores que explicam o porquê da reação não ocorrer, pode ser o pH da reação. Normalmente reações em emulsão costumam apresentar caráter ácido, essa característica é consequência da dissociação do iniciador que apresenta íons com caráter ácido. Em meio ácido a molécula de TEMPO sofre protonação, seguida de uma reação de decomposição, gerando o cátion n-oxoamônio. Este cátion em sistemas ácidos pode sofrer abertura de anel formando subprodutos (nitroxil (HNO) e dienos), que podem eventualmente formar gás óxido nitroso e gás carbônico (MA *et al.*, 2011). Neste processo o cátion n-oxoamônio atua como agente oxidante e é reduzido na forma de hidroxilamina, que pode atuar como agente antioxidante por meio de reações com radicais peróxido e alquil. Devido a todas essas reações paralelas que podem ocorrer no sistema, uma concentração baixa de TEMPO é mantida no sistema, não sendo o suficiente para que ocorra a reação. O efeito inibidor que o TEMPO exerce é devido,

principalmente, à reação que ocorre entre a molécula protonada do TEMPO com os radicais presentes no sistema reacional, que tende a capturar os radicais, tornando-os como espécies dormentes e, conseqüentemente, impedindo que haja propagação das cadeias poliméricas. Nessas condições de reação não ocorre o equilíbrio dinâmico, na qual as reações com espécies dormentes são reversíveis, tornando impossível a polimerização (MA, 2010). Um estudo mais detalhado da influência do pH em uma solução aquosa de TEMPO será visto com mais detalhes na seção 5.2.2.

A Figura 5.40 apresenta o perfil de temperatura obtido para a reação de polimerização controlada em emulsão.

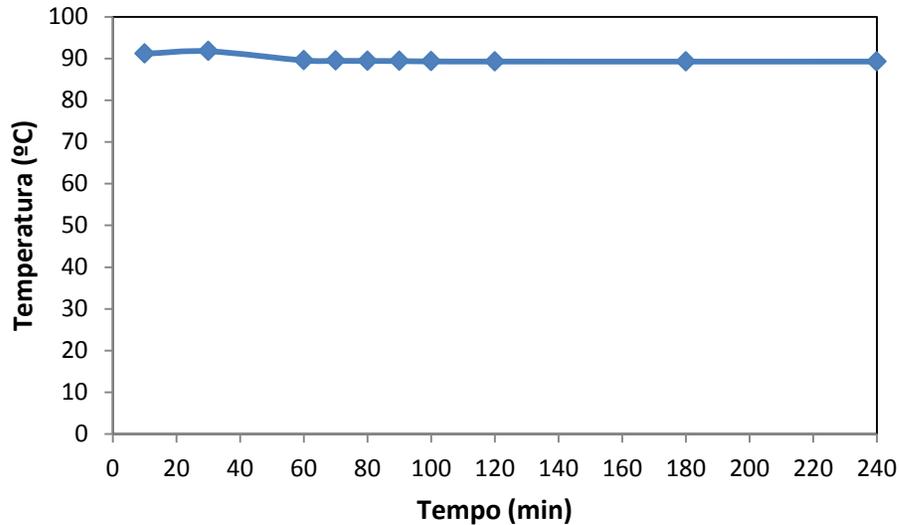


Figura 5.40 – Perfil de temperatura *versus* tempo para a reação de polimerização em emulsão controlada, com TEMPO, de estireno à 90 °C.

O perfil de temperatura obtido indica que, durante a reação de polimerização, ocorreram pequenas oscilações, na faixa de 89 – 91 °C, ou seja, apenas 1 °C para cima e para baixo da temperatura desejada. Este perfil confirma que as configurações utilizadas para o desenvolvimento da reação se mostram adequadas.

Neste trabalho foram realizadas reações de polimerização controlada em emulsão, utilizando NaHCO₃, a uma temperatura de 90 °C. As reações foram realizadas

em duplicata. Os resultados obtidos de conversão, pH e perfil de temperatura se encontram nas Figuras 5.41, 5.42 e 5.43, respectivamente.

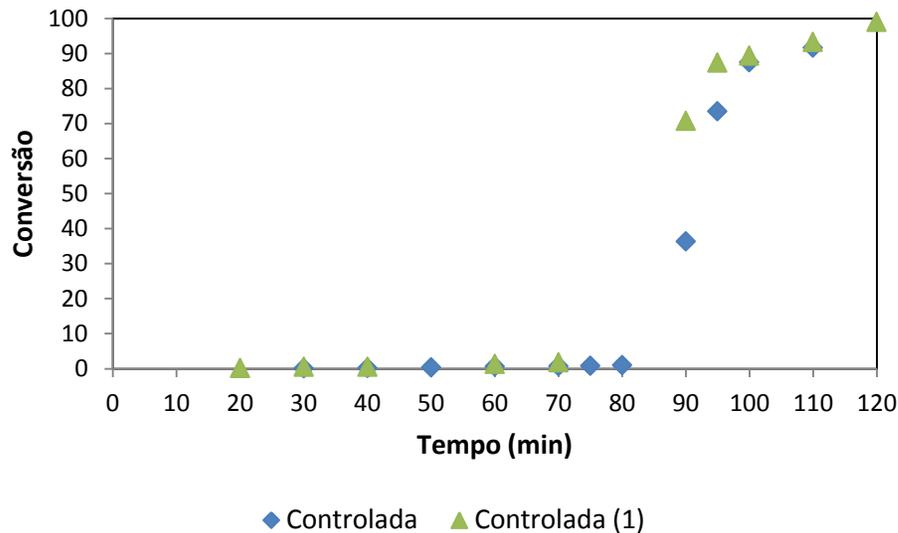


Figura 5.41 – Perfil de conversão *versus* tempo da polimerização controlada em emulsão de PS à 90 °C, com NaHCO₃, utilizando sistema aberto.

A Figura 5.41 mostra os resultados de conversão obtidos para as duas reações de polimerização controlada (duplicatas) utilizando NaHCO₃ a 90 °C.

Como pode ser observado, há no início da reação um tempo de indução de aproximadamente 80 minutos. Isso ocorre devido ao fato de que no início da reação, o TEMPO está em excesso no meio reacional, favorecendo o deslocamento do equilíbrio no sentido do aumento da concentração de espécies dormentes, diminuindo a taxa de polimerização. O TEMPO presente no meio reacional é consumido por radicais gerados pela decomposição do iniciador, permitindo assim o início da polimerização (MURARI, 2007).

A reação de polimerização ocorre de maneira rápida, após o início da reação, aos 80 minutos. Decorridos 20 minutos, ou seja, aos 100 minutos, a conversão já estava próxima de 100%. Estes resultados indicam que a presença de NaHCO₃ no meio reacional favoreceu a reação de polimerização controlada utilizando TEMPO em temperatura inferior a 100 °C.

Um dos fatores que podem explicar o fato da polimerização com TEMPO ocorrer, é o pH do meio reacional estar na região neutra (pH ~ 7,6 – 6,75). De acordo com Ma (2010) em pH neutro, não ocorre a protonação da molécula de TEMPO, impedindo assim que o TEMPO atue como inibidor de reação. Neste caso, ocorre o equilíbrio dinâmico e a reação de polimerização atinge elevadas taxas de conversão.

Normalmente uma polimerização controlada tende a ser mais lenta do que uma polimerização convencional. Porém, neste caso, desconsiderando o tempo de indução, a polimerização controlada ocorreu em um mesmo período que a polimerização convencional. Isso sugere que o NaHCO_3 além de permitir que ocorresse a reação, também acelerou a reação, permitindo obter altas conversões em um espaço de tempo curto.

O perfil de pH do meio reacional foi monitorado e, os resultados obtidos estão representados na Figura 5.42.

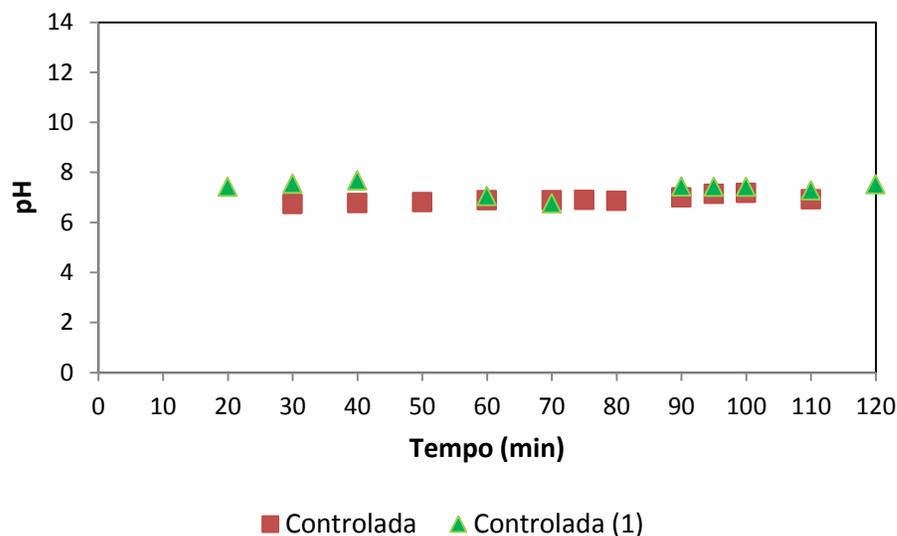


Figura 5.42 – Perfil de pH *versus* tempo da polimerização controlada em emulsão de PS à 90 °C, com NaHCO_3 , utilizando sistema aberto.

A Figura 5.42 mostra que o pH do meio reacional permaneceu praticamente inalterado durante toda a reação, o pH ficou na faixa de 6,7 – 7,6. Este perfil de pH

obtido indica que o NaHCO_3 atuou como agente tampão e, neste caso, houve uma ação tamponante do início ao fim da reação.

O comportamento observado para o pH pode ser explicado devido ao fato da presença, no meio reacional, de íons gerados pela dissociação do NaHCO_3 em meio aquoso e a dissociação do iniciador KPS. Nas reações sem NaHCO_3 , ocorre apenas a decomposição do iniciador, que gera íons com caráter ácido e isso faz com que o pH do meio seja ácido. Já para as reações com NaHCO_3 observa-se um pH neutro no início da reação e logo após a reação atingir 100% de conversão. Em alguns casos pode ocorrer o destampamento do sistema, levando o decréscimo do pH no meio reacional, como observado para o sistema fechado, isso pode ser explicado pela interação entre os íons gerados pelo NaHCO_3 e os íons dissociados do iniciador. Isto faz com que haja uma diminuição dos íons NaHCO_3 no meio reacional, ocasionando o caráter ácido na solução.

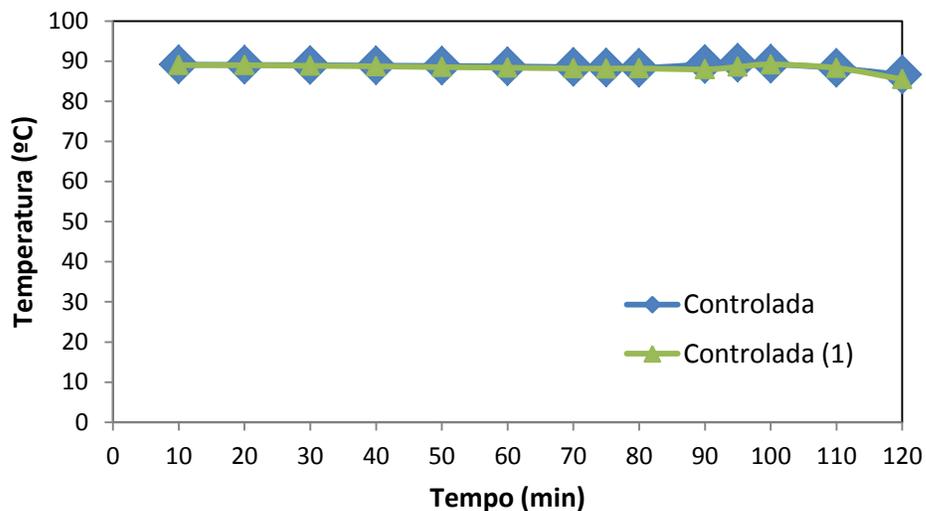


Figura 5.43 – Perfil de temperatura *versus* tempo da polimerização controlada em emulsão de PS à 90 °C, com NaHCO_3 , utilizando sistema aberto.

O perfil de temperatura obtido para as reações de polimerização controlada foi muito satisfatório. Ocorreram pequenas oscilações da temperatura, em torno de 1 a 2 °C. A temperatura se manteve sempre entre 88 e 89 °C, muito próxima da temperatura desejada (90 °C). Diferente do comportamento que foi observado nas reações

convencionais, nas reações controladas não foi observado um pico mais alto de temperatura no início da reação. A reação controlada apresenta um tempo de indução no início, e o crescimento das cadeias poliméricas, quando em propagação, de maneira uniforme. Em contrapartida, na polimerização convencional, as cadeias crescem logo no início da reação, e de maneira descontrolada, obtendo-se cadeias grandes logo no início da reação. Por isso, diz-se que essa reação é espontânea, e logo que iniciada no reator, libera uma grande quantidade de calor, alterando o comportamento do perfil de temperatura das duas reações, já que na reação controlada, por não apresentar essa espontaneidade, a liberação de calor tende a ser menor, com oscilações de temperatura também menores, não sendo observado, portanto, o pico de temperatura no perfil nesse tipo de polimerização.

As Figuras 5.44 e 5.45 apresentam o gráfico de $\ln(M_0/M)$ versus tempo para a polimerização em emulsão convencional, com e sem NaHCO_3 , e controlada com NaHCO_3 , respectivamente.

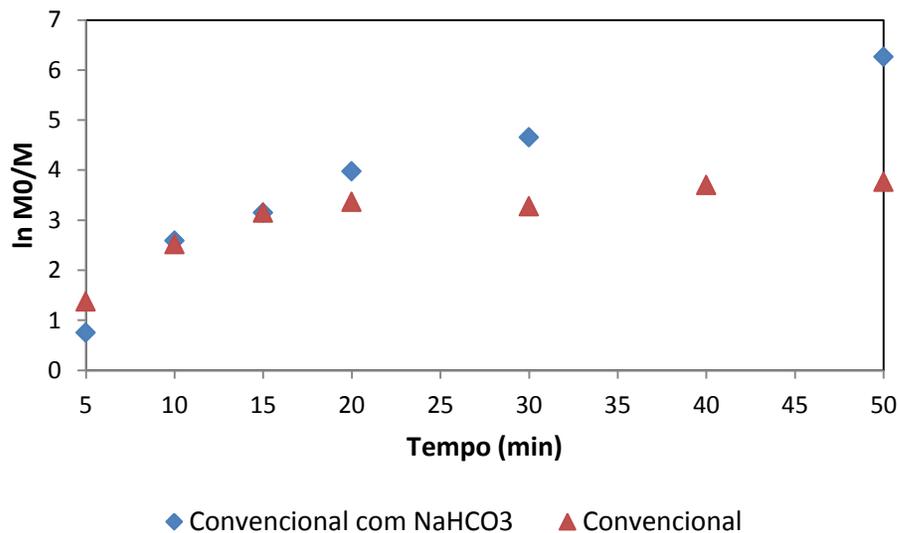


Figura 5.44 – $\ln(M_0/M)$ versus tempo para a polimerização em emulsão convencional de PS à 90 °C.

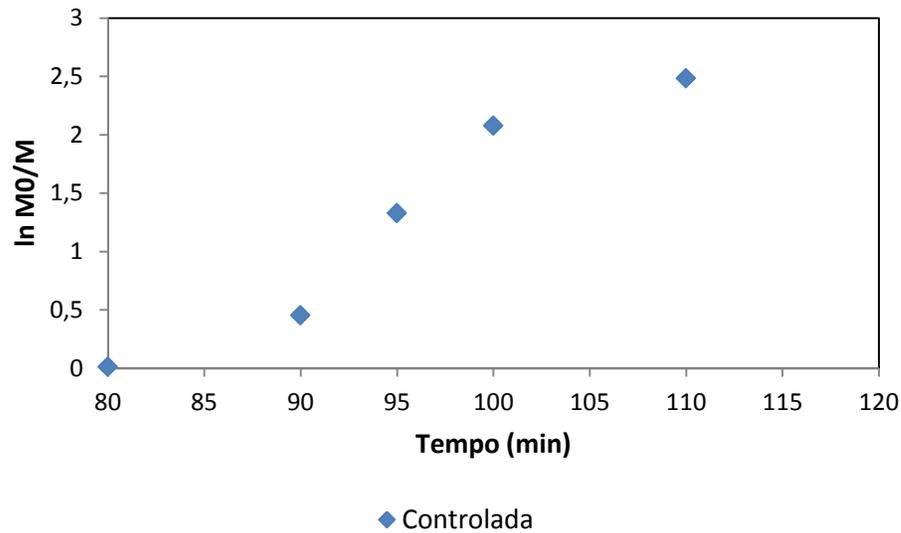


Figura 5.45 – $\ln (M_0/M)$ versus tempo para a polimerização em emulsão controlada com NaHCO_3 de PS à 90 °C.

Na Figura 5.44 é possível verificar que a polimerização em emulsão convencional, com e sem NaHCO_3 , não apresenta linearidade entre os pontos obtidos e não partem do ponto de origem, sendo observado que o primeiro ponto do gráfico está acima do ponto 0,0. Já para a polimerização em emulsão controlada (Figura 5.45), há uma maior linearidade entre os pontos, além do primeiro ponto do gráfico estar localizado no ponto de origem, se aproximando mais de uma polimerização controlada.

5.2.2. Análise de espectroscopia no UV-visível (UV-vis)

As análises de espectroscopia no UV-visível foram realizadas com o objetivo de verificar o comportamento do TEMPO em diferentes sistemas.

As condições experimentais analisadas no UV-vis para as amostras preparadas a 90 °C e a 25 °C estão presentes nas Tabelas 5.7 e 5.8, respectivamente.

Tabela 5.7. – Condições experimentais utilizadas nas análises de UV-vis, para amostras de TEMPO, bicarbonato de sódio, dodecilsulfato de sódio e persulfato de potássio, preparadas a temperatura de 90 °C.

	Condição 1	Condição 2	Condição 3	Condição 4	Condição 5
Concentração de TEMPO	0,2 mol/L				
Concentração de KPS	-----	0,1 mol/L	0,1 mol/L	0,1 mol/L	-----
Concentração de SDS	-----	-----	0,12 mol/L	-----	-----
Massa de NaHCO₃	-----	-----	-----	1,0 g	1,0 g

**as soluções foram preparadas em água deionizada.*

Tabela 5.8. – Condições experimentais utilizadas nas análises de UV-vis, para amostras de TEMPO, bicarbonato de sódio e persulfato de potássio, preparadas a temperatura de 25 °C.

	Condição 6	Condição 7	Condição 8	Condição 9
Concentração de TEMPO	0,2 mol/L	0,2 mol/L	0,2 mol/L	0,2 mol/L
Concentração de KPS	-----	0,1 mol/L	0,1 mol/L	-----
Massa de NaHCO₃	-----	-----	1,0 g	1,0 g

**as soluções foram preparadas em água deionizada.*

As soluções foram preparadas em balão volumétrico e mantidas com agitação magnética por um período de 60 minutos, a uma temperatura desejada (90 °C ou 25 °C). Em tempos pré-estabelecidos foram retiradas alíquotas para posterior análise.

A Figura 5.46 e a Figura 5.47 apresentam os espectros de UV-vis obtidos para a solução aquosa de TEMPO (Condição 1) e os valores de absorbância no comprimento de onda de máxima absorção da amostra, neste caso 424 nm.

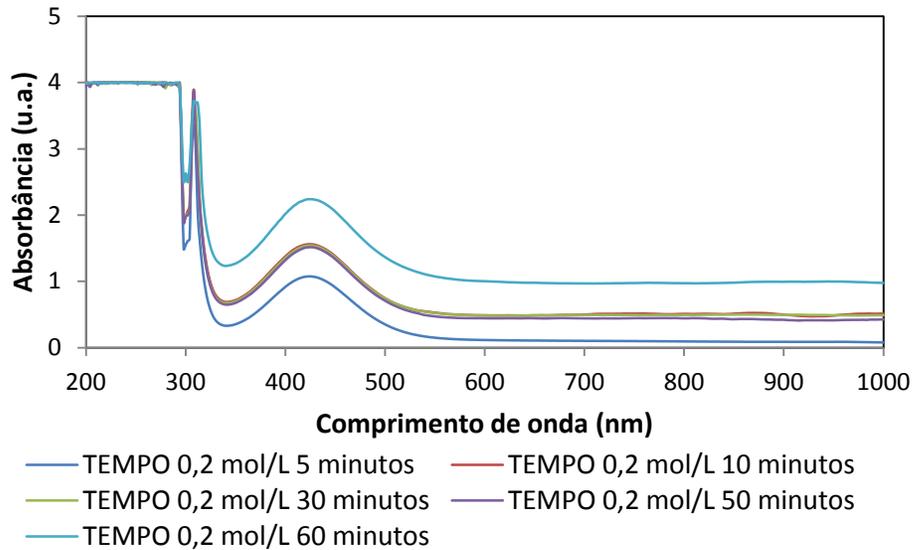


Figura 5.46 – Espectros UV-vis, em diferentes tempos, da amostra de solução aquosa de TEMPO 0,2 mol/L, a uma temperatura de 90 °C (condição 1).

Inicialmente foi realizada análise de uma solução aquosa de TEMPO, com uma concentração de 0,2 mol/L, escolhida de acordo com as quantidades utilizadas nas reações de polimerização em emulsão. Essa condição foi testada para avaliar o comportamento do TEMPO em água e para detectar em qual região do visível a molécula de TEMPO absorve, a fim de eliminar possíveis interferências nas condições seguintes. Como pode ser observado nas Figuras 5.46 e 5.47, o TEMPO absorve na região do visível com comprimento de onda de máxima absorção em 424 nm. Esse comprimento de onda identifica a molécula de TEMPO.

Através dos resultados obtidos, é possível afirmar que ao longo do tempo, a concentração de TEMPO em solução aquosa tende a permanecer constante, mesmo em altas temperaturas. Não foi observado decaimento significativo no valor de absorbância das amostras analisadas. Estes resultados indicam que em meio aquoso, a molécula de TEMPO não tende a se degradar, permanecendo na sua estrutura original.

As pequenas oscilações registradas entre uma amostra e outra podem estar relacionadas a erros de medida do próprio equipamento. O pH das amostras variou entre 5,0 e 6,0.

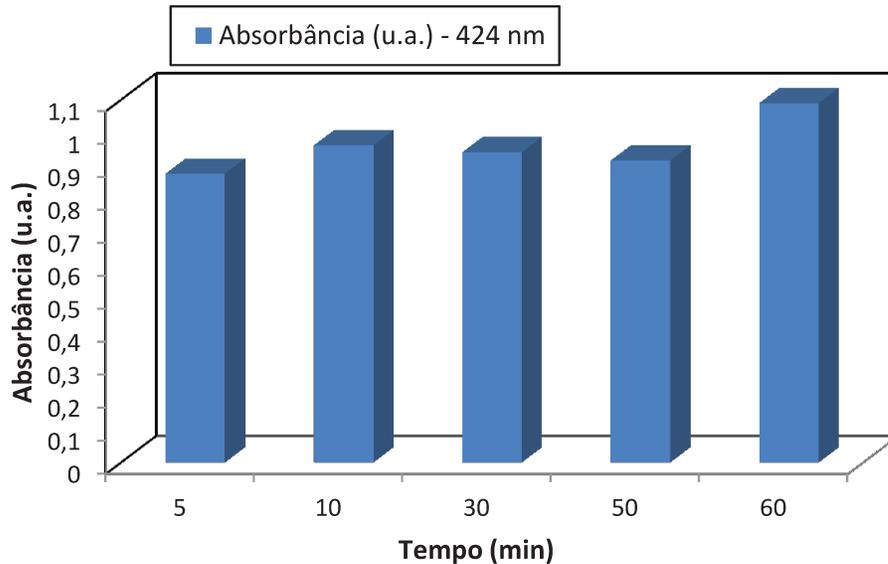


Figura 5.47 – Comparação dos valores de absorbância da amostra de solução aquosa de TEMPO 0,2 mol/L, com alíquotas retiradas em diferentes tempos, no comprimento de onda típico do TEMPO, corrigindo-se as diferenças na posição da linha de base do espectro UV-vis obtido.

A condição 2 (solução aquosa de TEMPO 0,2 mol/L e KPS 0,1 mol/L) foi testada com o objetivo de verificar o comportamento do TEMPO na presença dos radicais gerados pela dissociação do KPS e em meios ácidos, uma vez que em solução aquosa o KPS tende a se dissociar gerando íons com caráter ácido.

Nas Figuras 5.48 e 5.49 se encontram os espectros UV-vis obtidos para a solução aquosa de TEMPO e KPS (Condição 2) e os valores de absorbância no comprimento de onda de máxima absorção da amostra, neste caso 460 nm. Observa-se que houve um pequeno deslocamento do comprimento de onda típico da amostra analisada comparando com os resultados das amostras de TEMPO em água. O comprimento de onda em 424 nm corresponde à molécula de TEMPO, já o comprimento de onda em 460 nm corresponde ao n-oxoamônio (produto de

decomposição do TEMPO) (MA, 2010). O pH das amostras para a condição 2 variou entre 2,0 e 2,5.

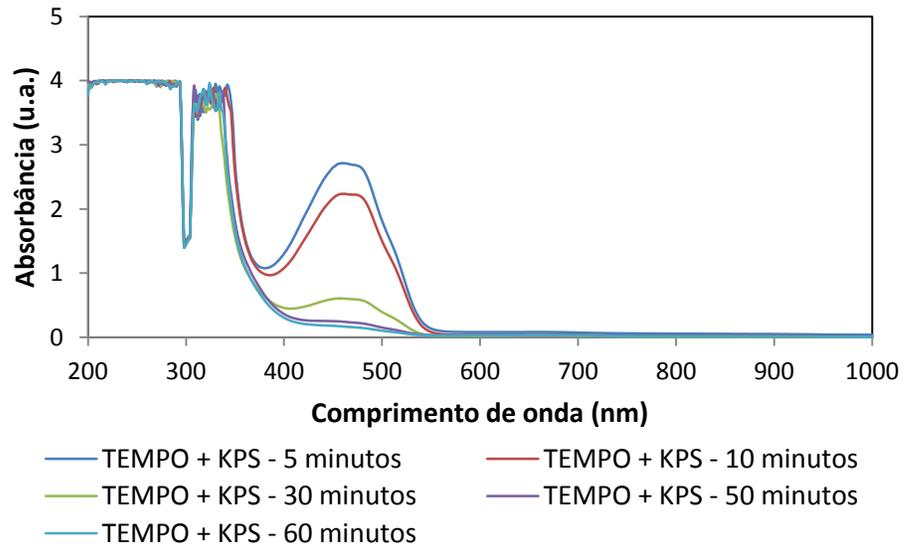


Figura 5.48 – Espectros UV-vis, em diferentes tempos, da amostra de solução aquosa de TEMPO 0,2 mol/L e KPS 0,1 mol/L, a uma temperatura de 90 °C (condição 2).

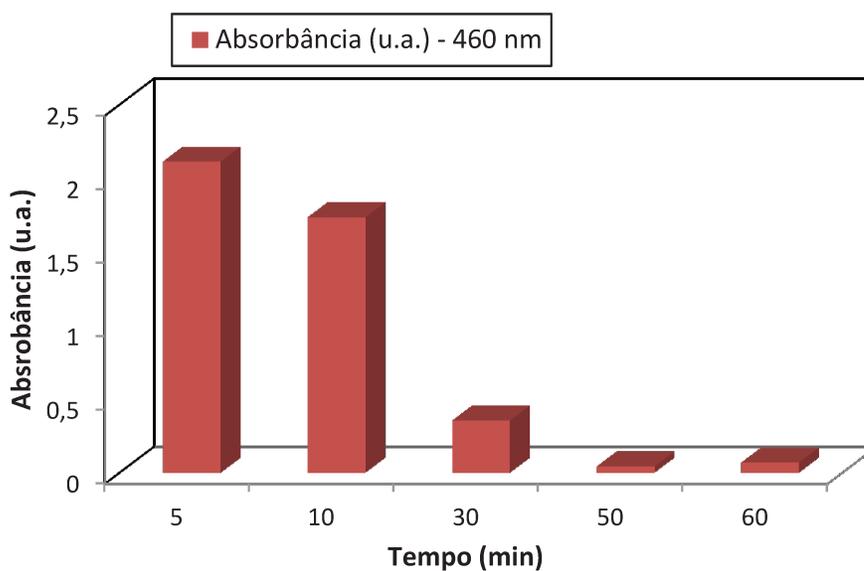


Figura 5.49 – Comparação dos valores de absorbância da amostra de solução aquosa de TEMPO 0,2 mol/L e KPS 0,1 mol/L, com alíquotas retiradas em diferentes tempos, no comprimento de onda típico do n-oxoamônio, corrigindo-se as diferenças na posição da linha de base do espectro UV-vis obtido.

Analisando os resultados obtidos, através das Figuras 5.48 e 5.49, verifica-se que na presença dos radicais de KPS, meio com caráter ácido, a concentração de TEMPO tende a diminuir, indicando um consumo de TEMPO ao longo do tempo. Como já mencionado anteriormente, em meios ácidos a molécula de TEMPO tende a se decompor (através de uma reação catalisada por ácido) em duas diferentes estruturas, n-oxoamônio e hidroxilamina (Figura 5.50). Estudos disponíveis em literatura (CONTE *et al.*, 2009; MA, 2010; MA *et al.*, 2011) indicam que, em temperatura ambiente, essas reações que ocorrem em meio ácido com a molécula de TEMPO tendem a ser reversíveis quando o meio ácido é neutralizado, devido ao fato de ocorrer uma reação rápida de combinação entre a hidroxilamina e o n-oxoamônio. Porém, em temperaturas elevadas, o comportamento de reatividade do TEMPO é completamente diferente do observado em temperatura ambiente. Em temperaturas elevadas, a reação de decomposição da molécula de TEMPO mostra-se irreversível, mesmo após neutralização das amostras. O comportamento irreversível a temperaturas elevadas

pode estar relacionado à formação de produtos de decomposição do TEMPO. Estudos indicam que provavelmente ocorra uma reação paralela com o n-oxoamônio, obtido da reação de decomposição do TEMPO, em temperaturas elevadas e meio ácido (CONTE *et al.*, 2009; MA, 2010; MA *et al.*, 2011).

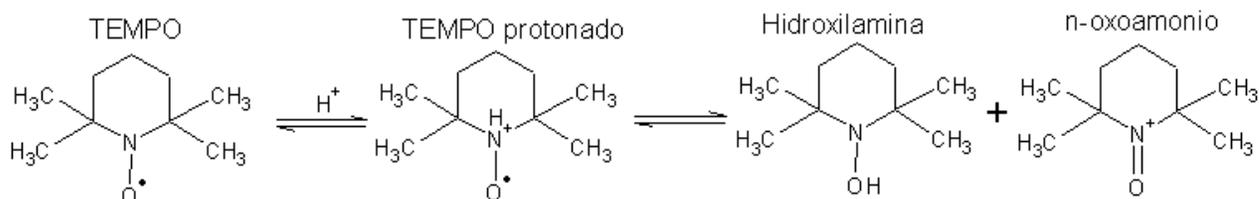


Figura 5.50 – Reação de protonação da molécula de TEMPO e decomposição.
(Adaptado de MA, 2010).

Nas Figuras 5.51 e 5.52 se encontram os espectros UV-vis obtidos para a solução aquosa de TEMPO, KPS e SDS (Condição 3) e os valores de absorbância no comprimento de onda de máxima absorção da amostra, neste caso 460 nm.

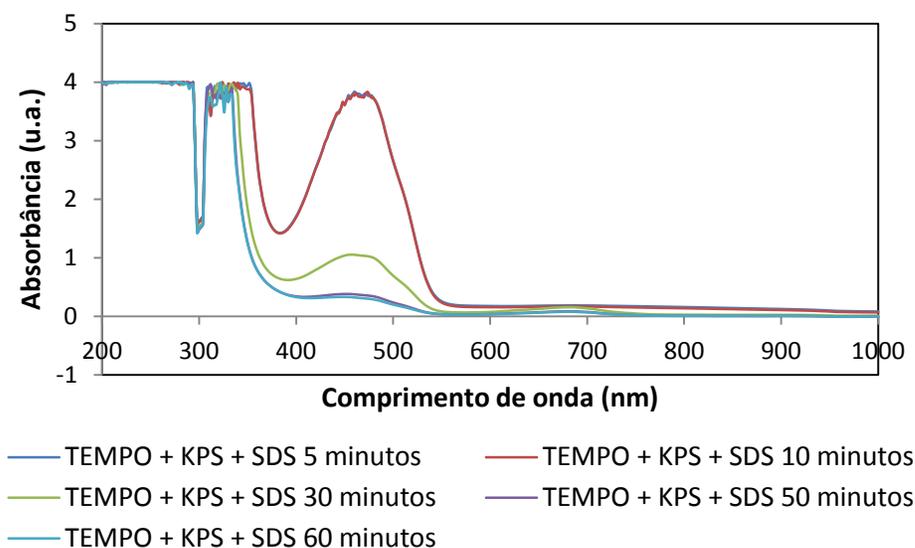


Figura 5.51 – Espectros UV-vis, em diferentes tempos, da amostra de solução aquosa de TEMPO 0,2 mol/L, KPS 0,1 mol/L e SDS 0,12 mol/L, a uma temperatura de 90 °C (condição 3).

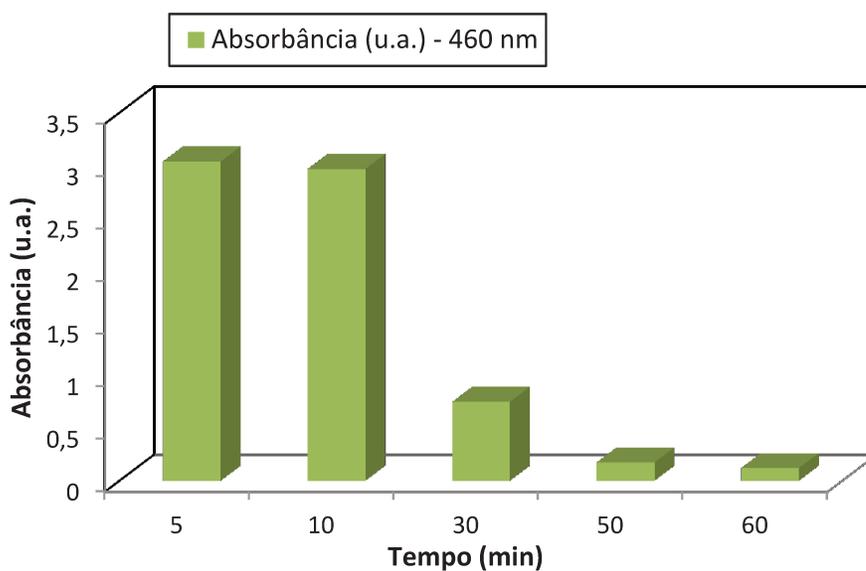


Figura 5.52 – Comparação dos valores de absorbância da amostra de solução aquosa de TEMPO 0,2 mol/L, KPS 0,1 mol/L e SDS 0,12 mol/L, com alíquotas retiradas em diferentes tempos, no comprimento de onda típico do n-oxoamônio, corrigindo-se as diferenças na posição da linha de base do espectro UV-vis obtido.

Adicionando o SDS à solução de TEMPO e KPS, verificou-se que o comportamento da amostra é muito semelhante ao obtido para a amostra contendo TEMPO e KPS. O comprimento de onda de máxima absorção detectado foi de 460 nm, região na qual corresponde à absorção do íon n-oxoamônio, que é um produto de decomposição da molécula de TEMPO. O pH das amostras da condição 3 apresentou caráter ácido, na região de pH 2,0.

Ao longo do tempo, a absorbância diminuiu de maneira significativa, e após 60 minutos, observou-se que a absorbância obtida é próxima de zero, o que sugere que houve um consumo total de TEMPO. Os perfis obtidos para os espectros UV-vis são muito semelhantes aos obtidos para a condição 2, indicando que estes dois sistemas estudados apresentam o mesmo comportamento.

Foram analisados dois sistemas com a adição de NaHCO_3 , uma vez que o NaHCO_3 tende a neutralizar a solução.

Nas Figuras 5.53 e 5.54 se encontram os espectros UV-vis obtidos para a solução aquosa de TEMPO, KPS e NaHCO_3 (Condição 4) e os valores de absorbância no comprimento de onda de máxima absorção da amostra, neste caso 460 nm. O pH das amostras permaneceu na região de 7,0, pH neutro.

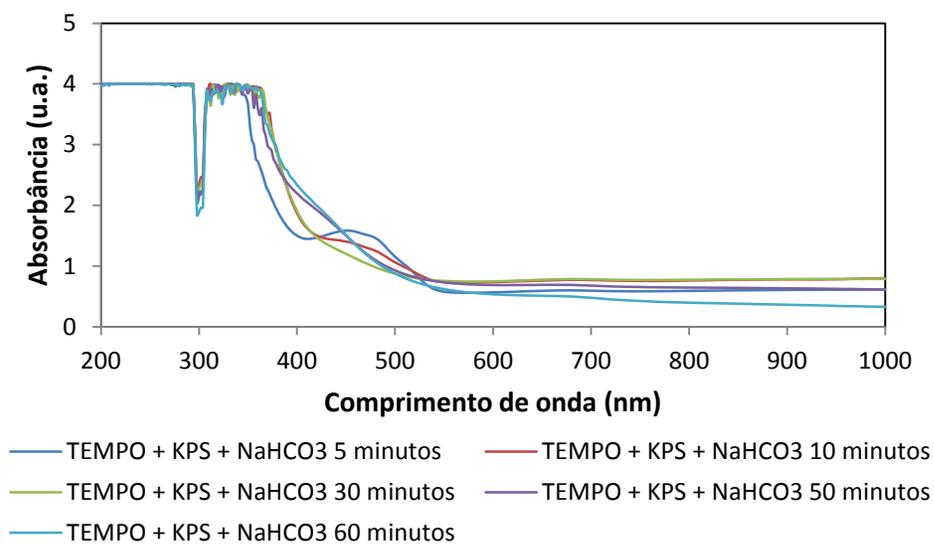


Figura 5.53 – Espectros UV-vis, em diferentes tempos, da amostra de solução aquosa de TEMPO 0,2 mol/L, KPS 0,1 mol/L e NaHCO_3 , a uma temperatura de 90 °C (condição 4).

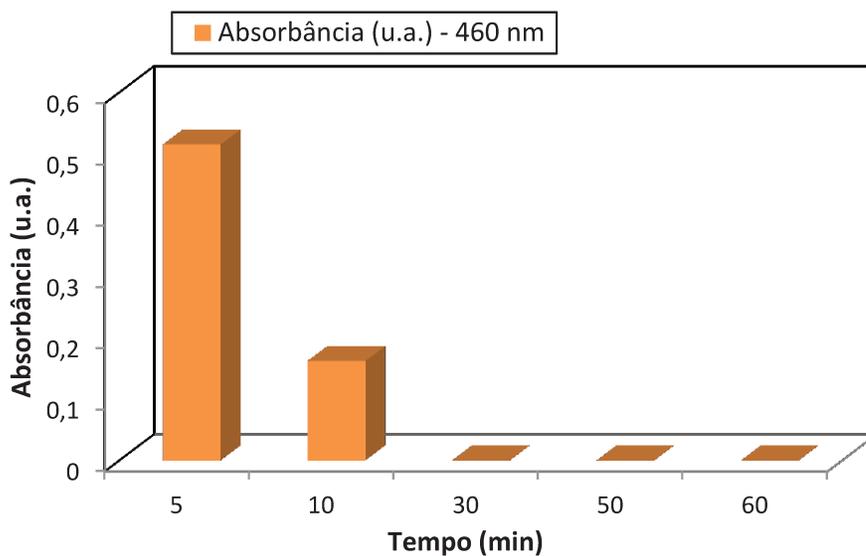


Figura 5.54 – Comparação dos valores de absorbância da amostra de solução aquosa de TEMPO 0,2 mol/L, KPS 0,1 mol/L e NaHCO₃, com alíquotas retiradas em diferentes tempos, no comprimento de onda típico do n-oxoamônio, corrigindo-se as diferenças na posição da linha de base do espectro UV-vis obtido.

As amostras contendo NaHCO₃ apresentam comprimento de onda de maior absorção em 460 nm, mesma região detectada para as condições 2 e 3, indicando assim que houve a decomposição da molécula de TEMPO, pois esse comprimento de onda é típico do íon n-oxoamônio (subproduto da reação de decomposição do TEMPO). É possível observar que, ao longo do tempo, a concentração do íon foi totalmente consumida, sendo que a partir de 30 minutos de agitação da solução, não foram detectados picos nos espectros correspondentes à molécula analisada. Esse resultado indica que, apesar do meio apresentar caráter neutro e não ocorrer reação de protonação da molécula de TEMPO, ocorre um consumo da molécula de TEMPO, comprovando que em temperaturas elevadas a reação de decomposição do TEMPO ocorre de maneira irreversível, mesmo em pH neutro. Porém, como não ocorre a protonação da molécula de TEMPO, é possível que ocorra a reação de polimerização, já que há no sistema reacional, principalmente no início da reação, radicais TEMPO em excesso que não serão decompostos tão rapidamente. Esse comportamento pode ser

observado na Figura 5.41, na qual foi possível obter altas taxas de conversão para a polimerização controlada com a adição de NaHCO_3 ao sistema reacional.

Nas Figuras 5.55 e 5.56 se encontram os espectros UV-vis obtidos para a solução aquosa de TEMPO e NaHCO_3 (Condição 5) e os valores de absorbância no comprimento de onda de máxima absorção da amostra, neste caso 429 nm. O pH das amostras permaneceu na região de 7,0, pH neutro.

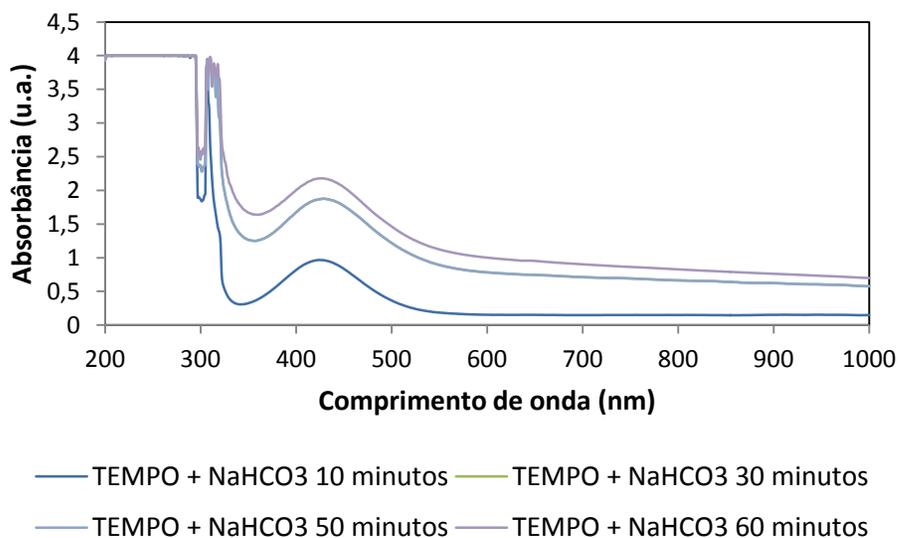


Figura 5.55 – Espectros UV-vis, em diferentes tempos, da amostra de solução aquosa de TEMPO 0,2 mol/L e NaHCO_3 , a uma temperatura de 90 °C (condição 5).

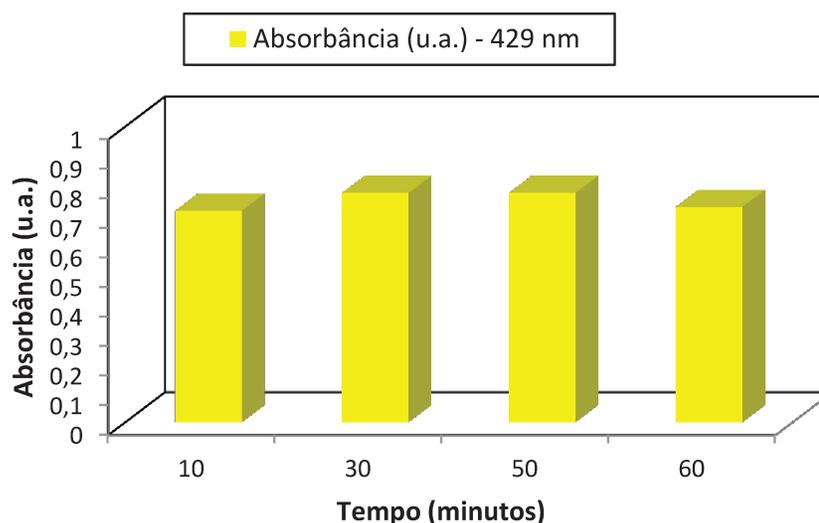


Figura 5.56 – Comparação dos valores de absorbância da amostra de solução aquosa de TEMPO 0,2 mol/L e NaHCO₃, com alíquotas retiradas em diferentes tempos, no comprimento de onda típico do TEMPO, corrigindo-se as diferenças na posição da linha de base do espectro UV-vis obtido.

Adicionando NaHCO₃ à solução de TEMPO, o comprimento de onda de máxima absorção é de 429 nm, valor próximo do comprimento de onda típico da molécula de TEMPO (424 nm). Esses resultados obtidos indicam que, quando não há íons com caráter ácido no sistema, não há a decomposição da molécula de TEMPO e também não há o consumo de TEMPO, uma vez que os valores de absorbância obtidos para as alíquotas retiradas em diferentes tempos foram muito semelhantes, havendo pequenas oscilações, que não são significativas e podem estar relacionadas ao próprio erro do equipamento ou até mesmo a distribuição das moléculas na cubeta na região na qual passa o feixe de luz UV-visível.

Através dos resultados apresentados nas Figuras 5.55 e 5.56 é possível concluir que, mesmo em temperaturas elevadas, não ocorre consumo do TEMPO, indicando que o consumo de TEMPO está diretamente relacionado à reação de desproporcionamento (que ocorre em meio ácido) e a reação paralela de decomposição térmica do sal oxoamônio (um dos produtos de decomposição do TEMPO).

Nas Figuras 5.57 e 5.58 estão representados os resultados obtidos para as amostras contendo TEMPO em solução aquosa a temperatura ambiente.

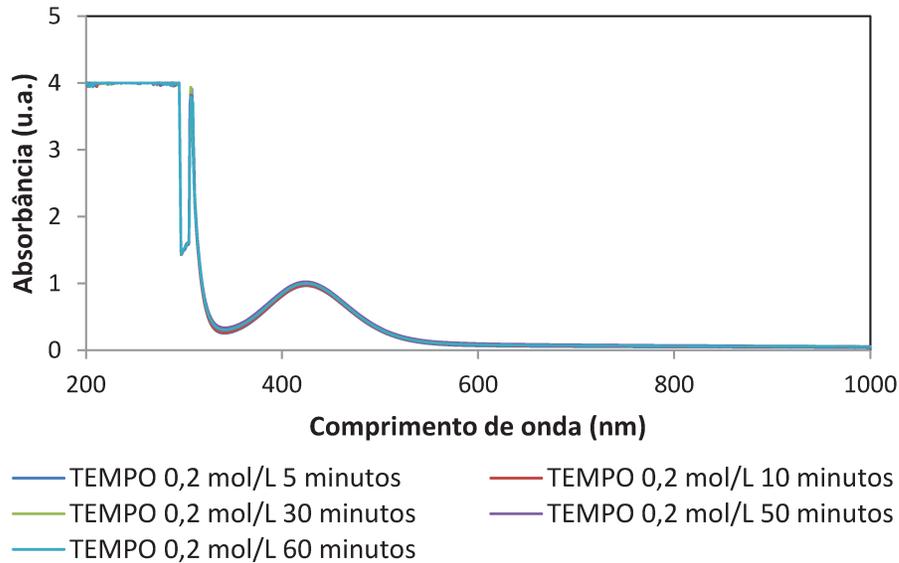


Figura 5.57 – Espectros UV-vis, em diferentes tempos, da amostra de solução aquosa de TEMPO 0,2 mol/L, a temperatura ambiente (25 °C) (condição 6).

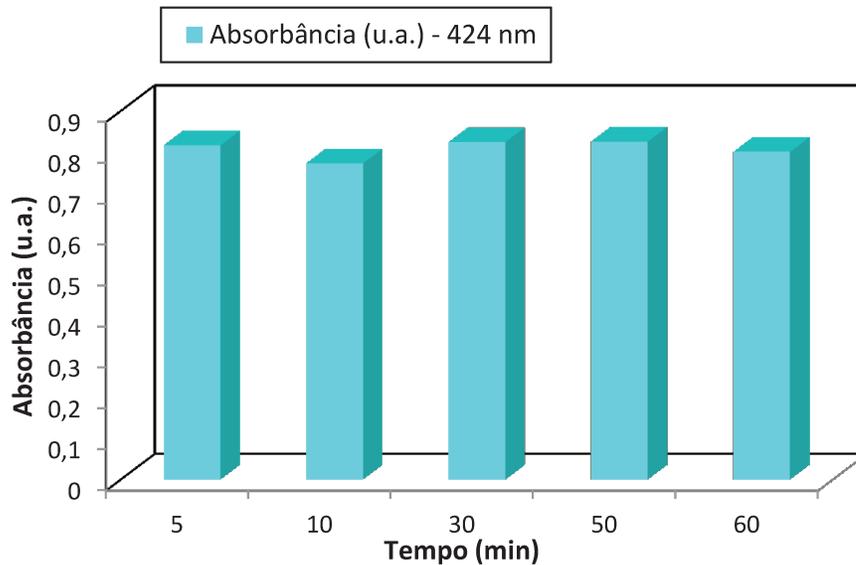


Figura 5.58 – Comparação dos valores de absorbância da amostra de solução aquosa de TEMPO 0,2 mol/L, com alíquotas retiradas em diferentes tempos, no comprimento de onda típico do TEMPO, corrigindo-se as diferenças na posição da linha de base do espectro UV-vis obtido.

Como pode ser observado nas Figuras 5.57 e 5.58, o TEMPO absorve na região do visível com comprimento de onda de máxima absorção em 424 nm, comprimento de onda que identifica a molécula de TEMPO. Os resultados indicam que a solução aquosa de TEMPO preparada a temperatura ambiente não sofre degradação de sua estrutura original, uma vez que absorve no comprimento de onda típico da molécula de TEMPO e não há consumo de TEMPO ao longo do tempo, uma vez que foi obtido valores de absorbância muito semelhantes para todas as amostras analisadas, não sendo observado um decaimento significativo no valor da absorbância das amostras analisadas. Os resultados obtidos para as amostras de solução aquosa de TEMPO preparadas a temperatura ambiente e a temperatura de 90 °C foram muito semelhantes, não sendo detectada nenhuma diferença significativa.

A condição 7 (solução aquosa de TEMPO 0,2 mol/L e KPS 0,1 mol/L) foi testada para verificar o comportamento do TEMPO na presença de radicais gerados pela dissociação do KPS, que tendem a formar íons com caráter ácido.

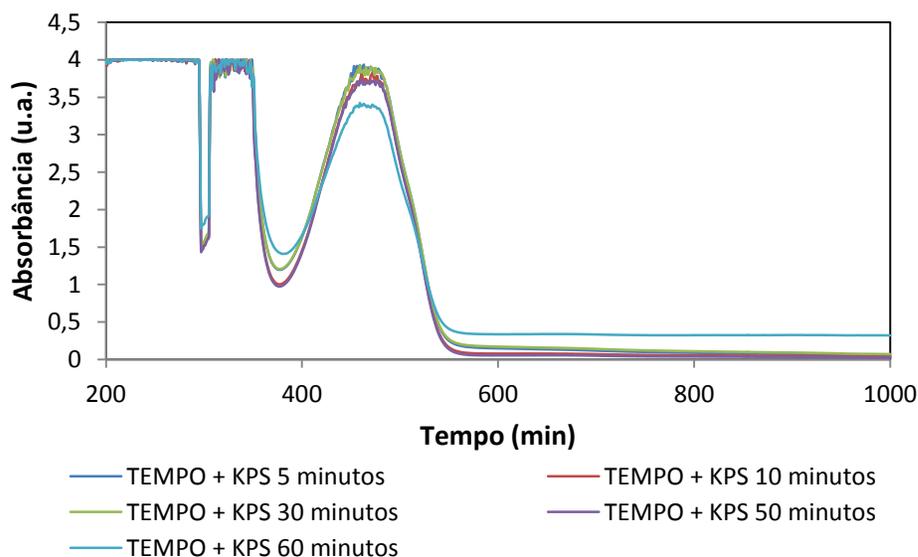


Figura 5.59 – Espectros UV-vis, em diferentes tempos, da amostra de solução aquosa de TEMPO 0,2 mol/L e KPS 0,1 mol/L, a temperatura ambiente (25 °C) (condição 7).

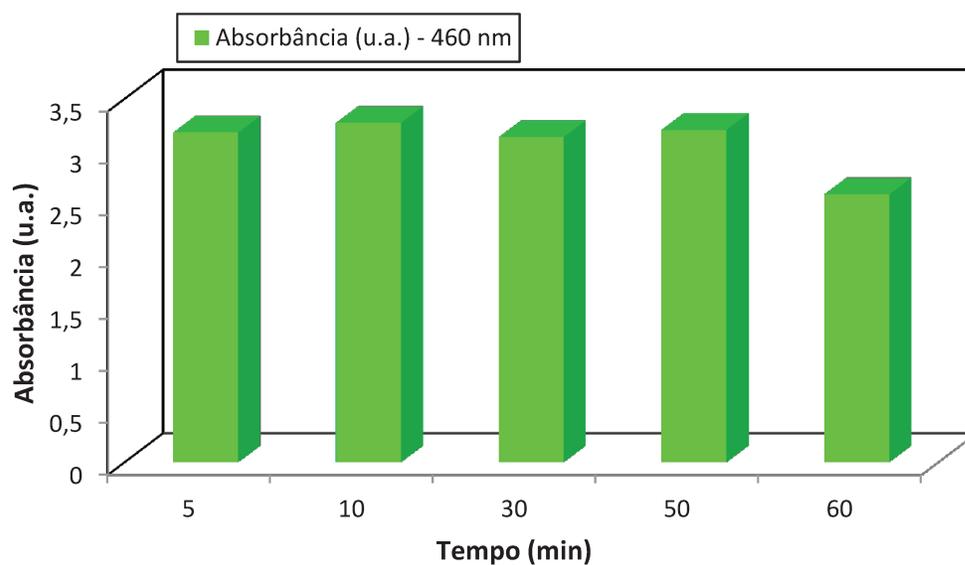


Figura 5.60 – Comparação dos valores de absorbância da amostra de solução aquosa de TEMPO 0,2 mol/L e KPS 0,1 mol/L, com alíquotas retiradas em diferentes tempos, no comprimento de onda típico do n-oxoamônio, corrigindo-se as diferenças na posição da linha de base do espectro UV-vis obtido.

Nas Figuras 5.59 e 5.60 estão os espectros obtidos para as amostras analisadas na Condição 7. Os valores de absorbância no comprimento de onda de máxima absorção foi em 460 nm, comprimento de onda típico que corresponde à molécula de n-oxoamônio (produto de decomposição do TEMPO). Os resultados indicam que não houve uma variação significativa nos valores de absorbância das amostras analisadas, o que indica que não há um consumo de TEMPO ao longo do tempo, mesmo estando em meio ácido. Porém há uma decomposição do TEMPO, uma vez que o comprimento de onda detectado identifica a molécula de n-oxoamônio. Quando analisadas amostras nas mesmas condições, porém preparadas a uma temperatura elevada, foi observado que houve um consumo praticamente total do TEMPO na solução, indicando que em temperaturas elevadas a reação de decomposição do TEMPO ocorre de maneira irreversível e, que provavelmente os produtos de decomposição do TEMPO gerados em meio ácido sofram reações paralelas tornando a reação de decomposição irreversível. Já para as amostras preparadas a temperatura ambiente foi identificado que ocorre a

decomposição do TEMPO, porém essa reação é reversível, uma vez que não foi detectado consumo do TEMPO ao longo do tempo.

Foram preparadas soluções aquosas contendo TEMPO, KPS e NaHCO_3 , os resultados obtidos se encontram nas Figuras 5.61 e 5.62.

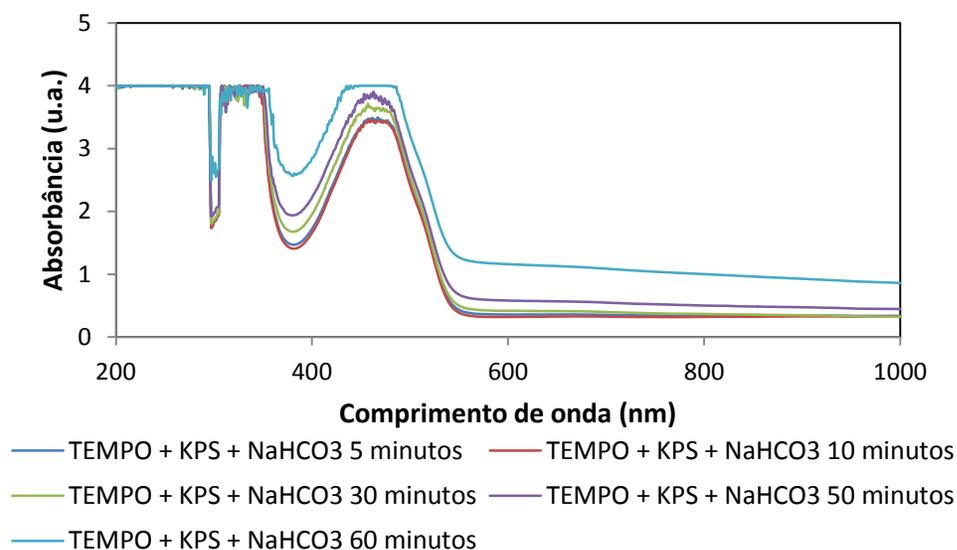


Figura 5.61 – Espectros UV-vis, em diferentes tempos, da amostra de solução aquosa de TEMPO 0,2 mol/L, KPS 0,1 mol/L e NaHCO_3 a temperatura ambiente (25 °C) (condição 8).

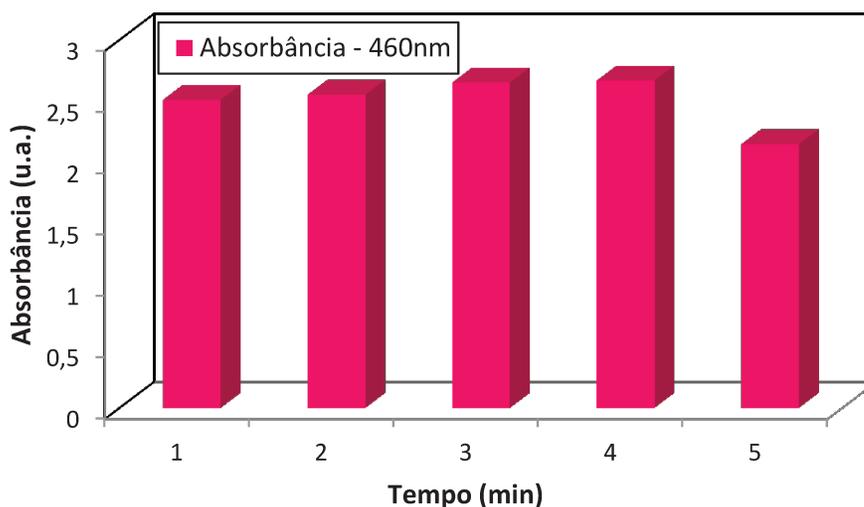


Figura 5.62 – Comparação dos valores de absorbância da amostra de solução aquosa de TEMPO 0,2 mol/L, KPS 0,1 mol/L e NaHCO₃, com alíquotas retiradas em diferentes tempos, no comprimento de onda típico do n-oxoamônio, corrigindo-se as diferenças na posição da linha de base do espectro UV-vis obtido.

Assim como observado para as amostras preparadas em temperatura ambiente contendo TEMPO e KPS, as amostras contendo TEMPO, KPS e NaHCO₃ apresentaram resultados semelhantes, não sendo observado uma variação significativa entre as absorbâncias obtidas, resultado que mostra que não houve consumo de TEMPO ao longo do tempo, mesmo sendo detectado que houve reação de decomposição, pois o comprimento de onda de máxima absorção identificado foi de 460 nm, que corresponde a molécula de n-oxoamônio, um dos produtos da reação de decomposição do TEMPO. Os resultados indicam que a reação de decomposição ocorre de maneira reversível.

Nas Figuras 5.63 e 5.64 se encontram os espectros obtidos para a solução aquosa de TEMPO e NaHCO₃, os valores de comprimento de onda de máxima absorção foi de 424 nm.

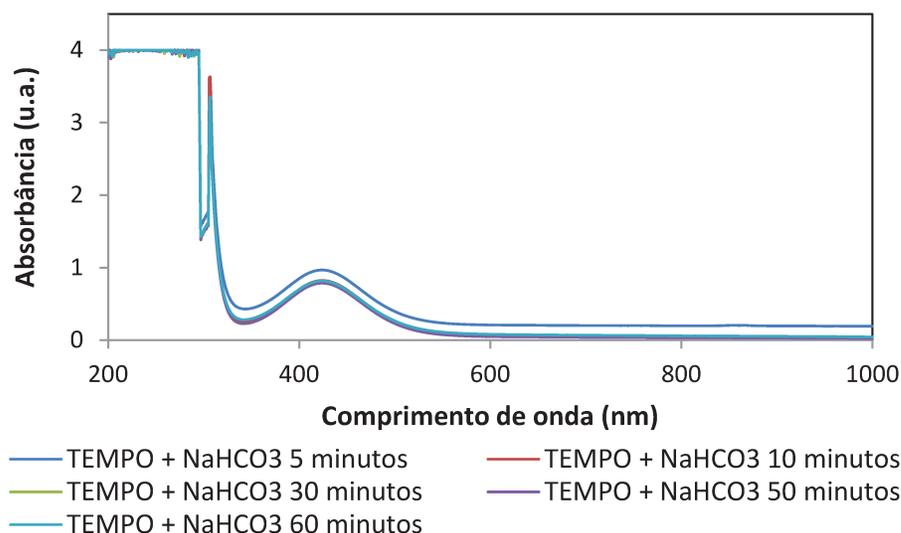


Figura 5.63 – Espectros UV-vis, em diferentes tempos, da amostra de solução aquosa de TEMPO 0,2 mol/L e NaHCO₃ a temperatura ambiente (25 °C) (condição 9).

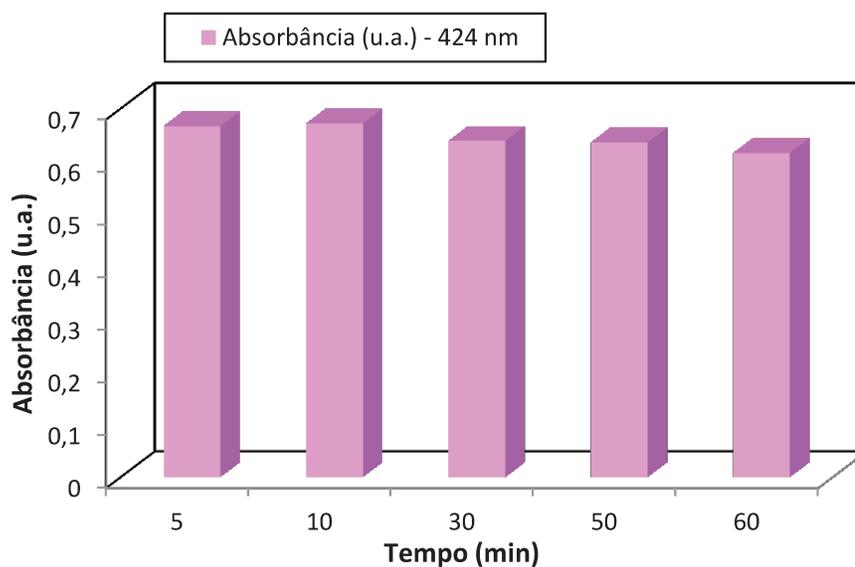


Figura 5.64 – Comparação dos valores de absorvância da amostra de solução aquosa de TEMPO 0,2 mol/L e NaHCO₃, com alíquotas retiradas em diferentes tempos, no comprimento de onda típico do TEMPO, corrigindo-se as diferenças na posição da linha de base do espectro UV-vis obtido.

Adicionando NaHCO_3 a solução de TEMPO, a temperatura ambiente, o comprimento de onda de máxima absorção foi de 424 nm, valor correspondente ao comprimento de onda da molécula de TEMPO, esse resultado indica que nesse caso não há reação de decomposição do TEMPO, o que já era esperado uma vez que a reação de decomposição tende a acontecer em meio ácido. Os valores de absorbância obtidos são muito semelhantes para todas as amostras analisadas, ou seja, não há consumo de TEMPO. Os resultados obtidos foram semelhantes aos obtidos para as amostras de TEMPO e NaHCO_3 preparadas em temperaturas elevadas, indicando que nesse caso a temperatura utilizada para preparar as amostras não interferem no resultado.

5.2.3. Análise do tamanho de partícula

Nas análises de tamanho de partícula foram realizadas duas varreduras para cada amostra analisada, a fim de se obter um resultado confiável. Para plotar o gráfico, foram calculadas as médias dos valores obtidos.

As Figuras 5.65 e 5.66 apresentam o gráfico do raio das partículas (nm) médio *versus* o tempo e perfil de polidispersidade dos resultados obtidos para as amostras da polimerização em emulsão convencional, com e sem NaHCO_3 , de PS, à 90 °C, respectivamente.

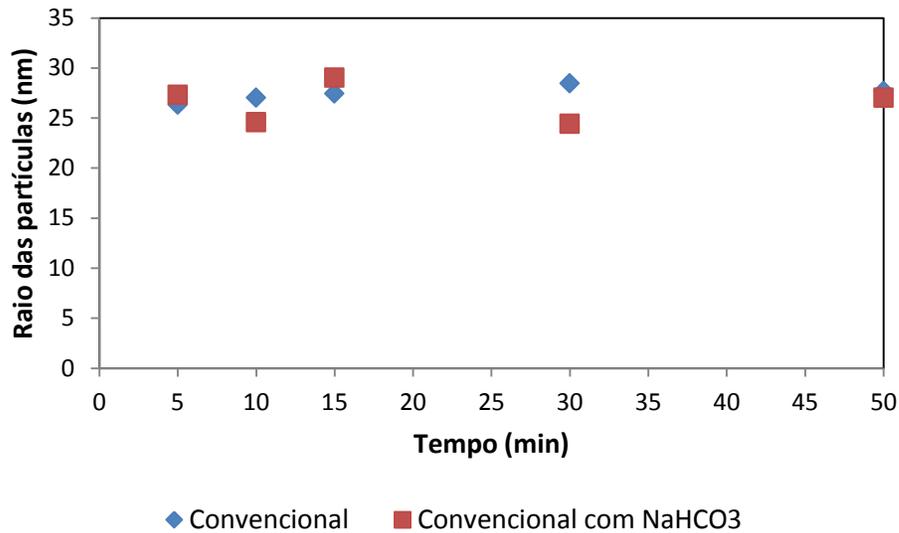


Figura 5.65 – Raio da partícula *versus* tempo da polimerização convencional, com e sem NaHCO₃, em emulsão de PS à 90 °C.

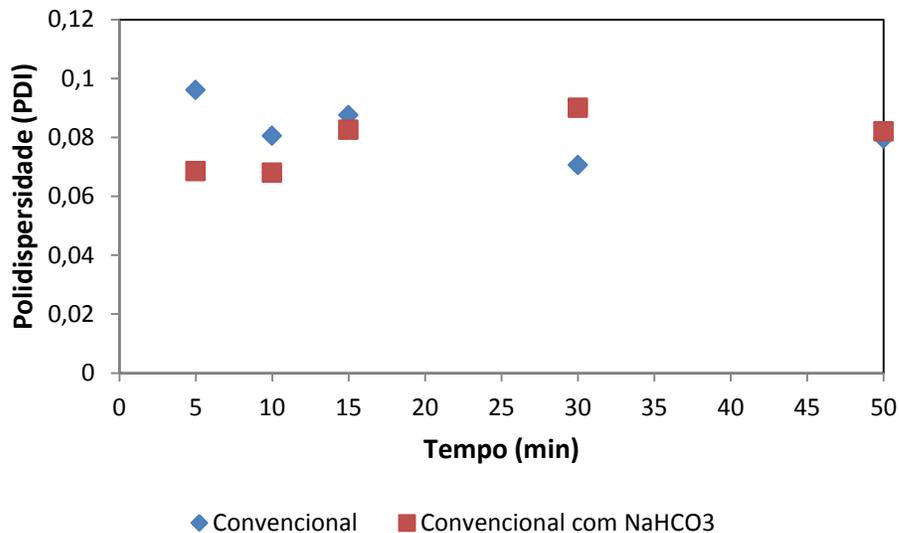


Figura 5.66 – Polidispersidade *versus* tempo da polimerização convencional, com e sem NaHCO₃, em emulsão de PS à 90 °C.

Observa-se que o raio médio de partícula do PS não varia muito ao longo da reação, uma vez que os valores obtidos para todos os pontos são muito semelhantes. Isso indica que o sistema reacional é estável. A polimerização em emulsão convencional ocorre muito rapidamente, sendo que, com poucos minutos de reação (~

10 minutos), a conversão já está próxima de 100%. Com isso praticamente para todos os pontos analisados, a conversão estava muito próxima de 100% e, conseqüentemente, o raio médio de partícula para todos os pontos são muito semelhantes, não havendo uma variação significativa nos resultados obtidos. Os baixos valores de polidispersidade (PDI) (que indicam a homogeneidade da distribuição do tamanho das partículas presentes na amostra) próximo a zero indicam uma distribuição estreita do raio de partícula.

Para a reação convencional com NaHCO_3 , o raio médio das partículas do PS não varia muito ao longo da reação. Foram obtidos valores semelhantes durante toda a reação, em torno de 29 nm. Assim como para a reação convencional sem NaHCO_3 , a reação com NaHCO_3 ocorre muito rápido, sendo que com 10 minutos de reação a conversão obtida já era de aproximadamente 100%. Comparando os valores de raio de partícula obtidos tanto para a reação com NaHCO_3 quanto sem NaHCO_3 , observa-se que a diferença é muito pequena. Os raios obtidos foram de 28 e 29 nm para a reação convencional sem NaHCO_3 e com NaHCO_3 , respectivamente.

As Figuras 5.67 e 5.68 apresentam o gráfico do raio das partículas (nm) médio *versus* a conversão e perfil de polidispersidade, para os resultados obtidos para as amostras da polimerização em emulsão controlada, com NaHCO_3 , de PS, à 90 °C.

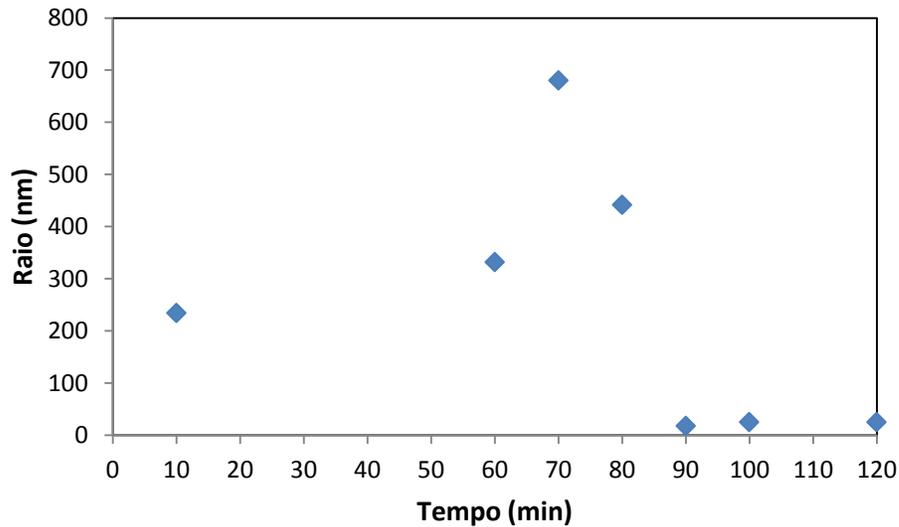


Figura 5.67 – Raio da partícula *versus* tempo da polimerização controlada com NaHCO_3 em emulsão de PS à 90 °C.

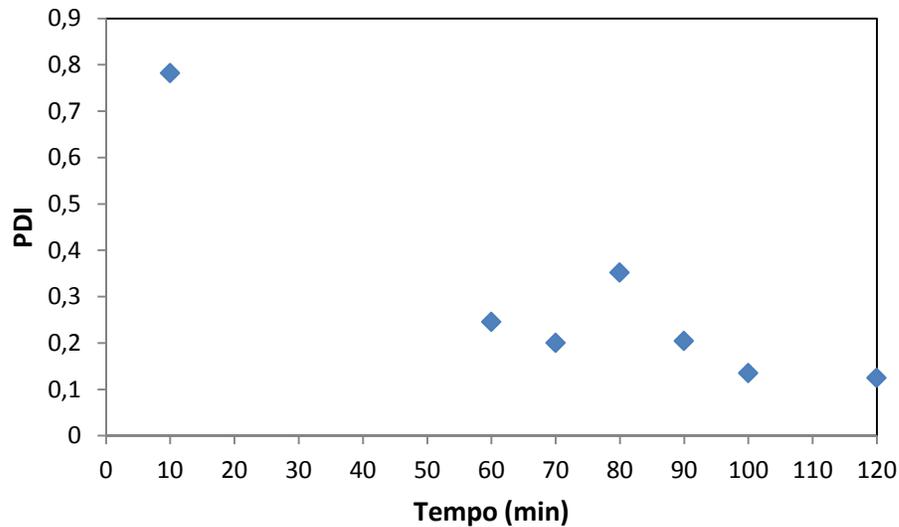


Figura 5.68 – Polidispersidade *versus* tempo da polimerização controlada com NaHCO_3 em emulsão de PS à 90 °C.

Os resultados obtidos de raio médio de partícula para as amostras da polimerização em emulsão controlada mostram que, no início da reação, durante o período de indução do TEMPO, ou seja, antes do início da polimerização, o valor do

raio médio das partículas é grande, aproximadamente 680 nm. Provavelmente este alto tamanho de partícula está relacionado à presença de gotas de monômero. Após o início da polimerização, por volta de 90 minutos de reação, as partículas tendem a diminuir, apresentando um raio médio de partícula de aproximadamente 24 nm, sendo que quando considerado 100% de conversão, o diâmetro médio obtido foi de 24 nm. Os valores de PDI obtidos foram inferiores a 0,5 (apenas o ponto de 10 minutos foi obtido um valor de PDI próximo de 0,7), indicando uma distribuição não tão homogênea quanto à obtida para as reações convencionais.

Os valores de raio médio obtido, tanto para a polimerização convencional, quanto para a polimerização controlada, são muito próximos. Na polimerização controlada observa-se que quando comparado o ponto de 100% de conversão, o raio médio da partícula é menor do que para a polimerização convencional, tanto com quanto sem NaHCO_3 .

A Figura 5.69 apresenta a distribuição de tamanho de partícula das reações de polimerização convencional, com e sem NaHCO_3 , no tempo de 50 minutos e da reação de polimerização controlada no tempo de 120 minutos.

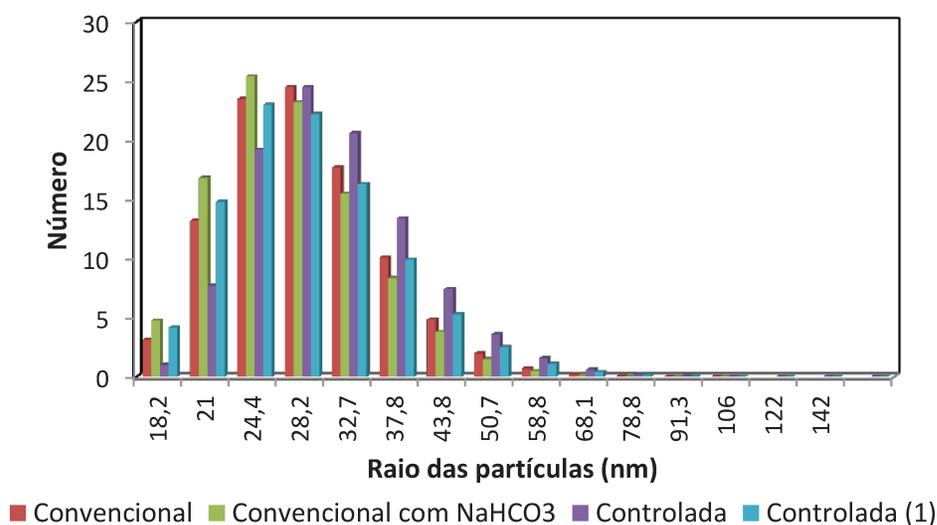


Figura 5.69 – Distribuição do raio médio das partículas para as polimerizações em emulsão convencional, com e sem NaHCO_3 e controlada com NaHCO_3 de PS à 90 °C.

A distribuição do raio médio das partículas mostra que houve pequena variação no tamanho das partículas. Os valores de PDI obtidos para as polimerizações convencional, com e sem NaHCO_3 , foram abaixo de 0,1 indicando que a reação apresenta homogeneidade em relação ao seu tamanho, sendo considerada uma amostra monodispersa. Já a polimerização controlada apresentou valores de PDI um pouco superiores em relação à polimerização convencional. No gráfico de distribuição de tamanho de partículas essa variação pode ser observada, diferentemente da polimerização convencional, a polimerização controlada apresenta maior variação na distribuição do tamanho de partícula, justificando os valores maiores de PDI. Na maioria das amostras analisadas o valor de PDI para a polimerização controlada foi superior a 0,1, portanto as amostras da polimerização controlada não podem ser consideradas monodispersas.

5.2.4. Cromatografia de permeação em gel (GPC)

Foram realizadas análises de GPC para avaliar o perfil de massa molar e PDI das amostras obtidas para as reações de polimerização em emulsão.

A Figura 5.70 apresenta o perfil de massa molar média numérica e massa molar média mássica para as amostras de polimerização convencional, com e sem NaHCO_3 .

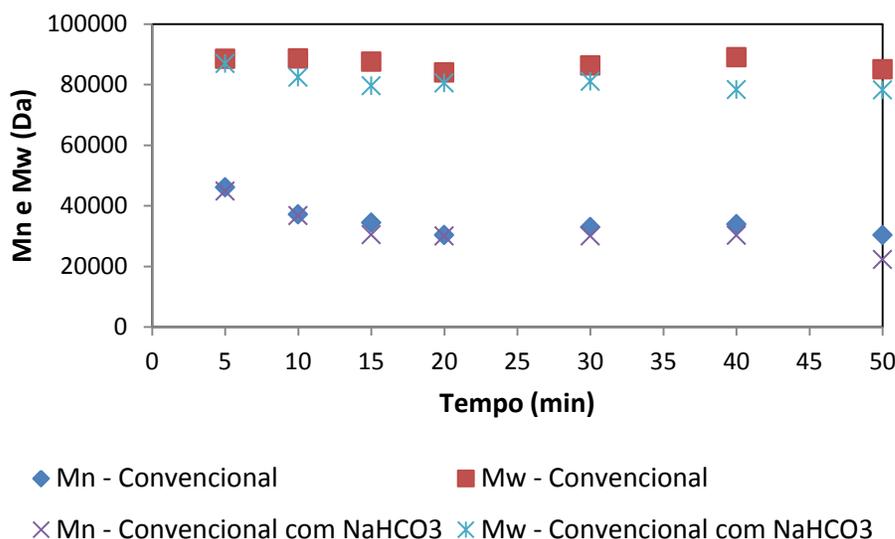


Figura 5.70 – Massa molar numérica média (Mn) e massa molar mássica (Mw) média *versus* tempo, da polimerização em emulsão convencional, com e sem NaHCO₃, de PS à 90 °C.

As polimerizações convencionais em emulsão, com e sem NaHCO₃, apresentam perfis de massa molar numérica e mássica muito semelhantes. Os valores obtidos são praticamente iguais para as duas reações, indicando que a adição de NaHCO₃ ao meio reacional pouco influenciou na reação, assim como já observado no perfil de conversão, na qual foram obtidas taxas de conversão muito próximas para as duas reações.

São obtidos valores elevados de massas molares logo no início da reação, característica da reação convencional, sendo que os valores de massa molar ao longo da reação permanecem praticamente constantes, não havendo grandes variações nos valores obtidos.

A Figura 5.71 apresenta o perfil de polidispersidade para as amostras de polimerização convencional, com e sem NaHCO₃.

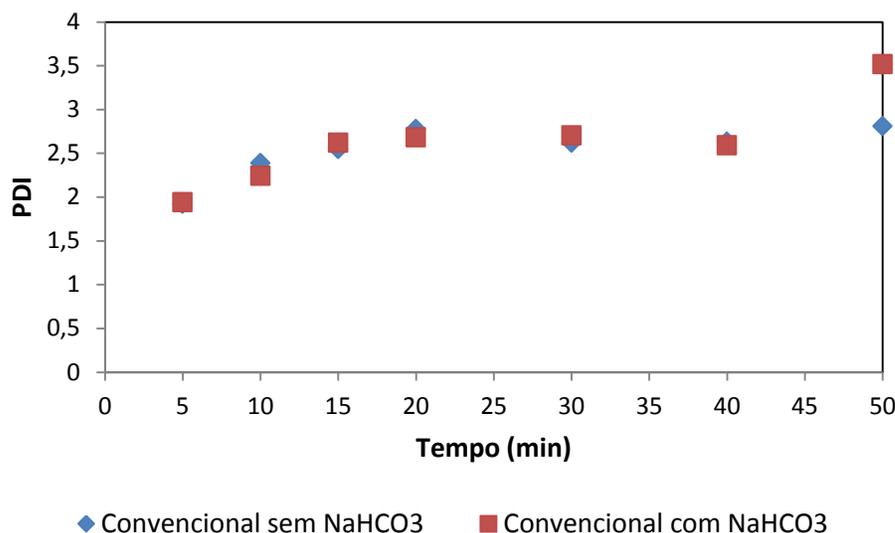


Figura 5.71 – Índice de polidispersidade *versus* tempo, da polimerização em emulsão convencional, com e sem NaHCO₃, de PS à 90 °C.

As polidispersidades obtidas para as reações convencionais, com e sem NaHCO₃, foram bem elevadas, chegando a atingir uma PDI próxima de 3,0 ao final da reação, indicando um sistema polidisperso. Assim como observado para o perfil de conversão e perfil de massa molar, os valores de PDI para as reações convencionais com e sem NaHCO₃ obtidos foram muito próximos.

Esses valores elevados de PDI estão associados ao rápido e desordenado crescimento das cadeias poliméricas. Nas polimerizações convencionais, as cadeias poliméricas podem apresentar cadeias grandes e/ou cadeias menores, o que permite obter um perfil polidisperso. As cadeias poliméricas não tendem a apresentar tamanhos próximo entre si, diferente do que ocorre num sistema de polimerização controlada, que será apresentado a seguir.

Na Figura 5.72 estão representados os resultados obtidos para a massa molar média numérica e massa molar média mássica para a reação de polimerização controlada, com TEMPO e NaHCO₃.

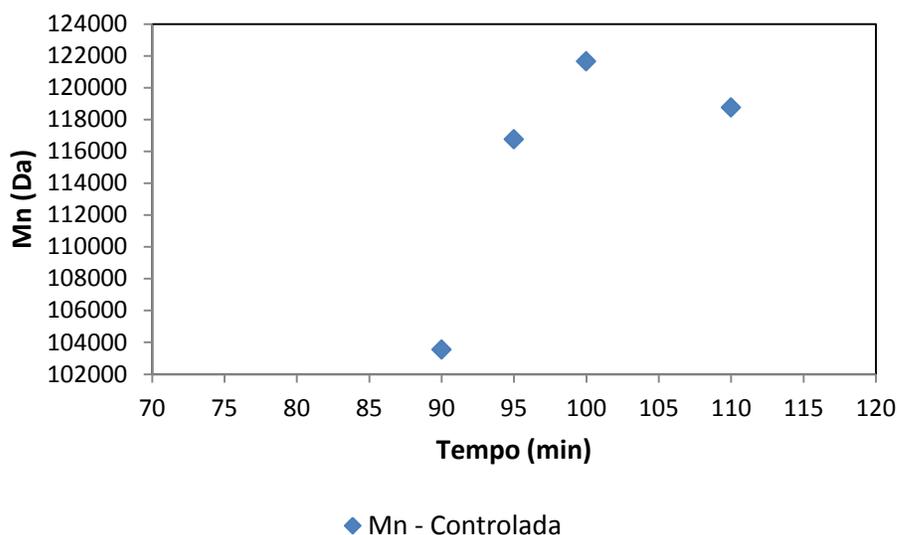


Figura 5.72 – Massa molar numérica média e massa molar mássica média *versus* tempo, da polimerização em emulsão controlada, com NaHCO_3 , de PS à 90 °C.

A polimerização controlada apresenta um tempo de indução antes do início da polimerização, neste caso o tempo de indução foi de aproximadamente 90 minutos, por isso o perfil de massa molar para a reação controlada foi construído a partir do tempo 90 minutos.

A massa molar obtida para a polimerização em emulsão controlada foi superior à massa molar obtida para a polimerização convencional. Provavelmente durante o tempo de indução uma grande quantidade de radicais gerados pelo iniciador foi consumida fazendo com que o número de cadeias iniciadas fosse menor e, conseqüentemente, as cadeias poliméricas formadas foram maiores, justificando a alta massa molar obtida nessas amostras.

Nas polimerizações controladas, o PDI obtido apresenta valores inferiores a 1,5, caracterizando sistema como monodisperso.

A Figura 5.73 apresenta o perfil de PDI obtido para a polimerização controlada com TEMPO e NaHCO_3 .

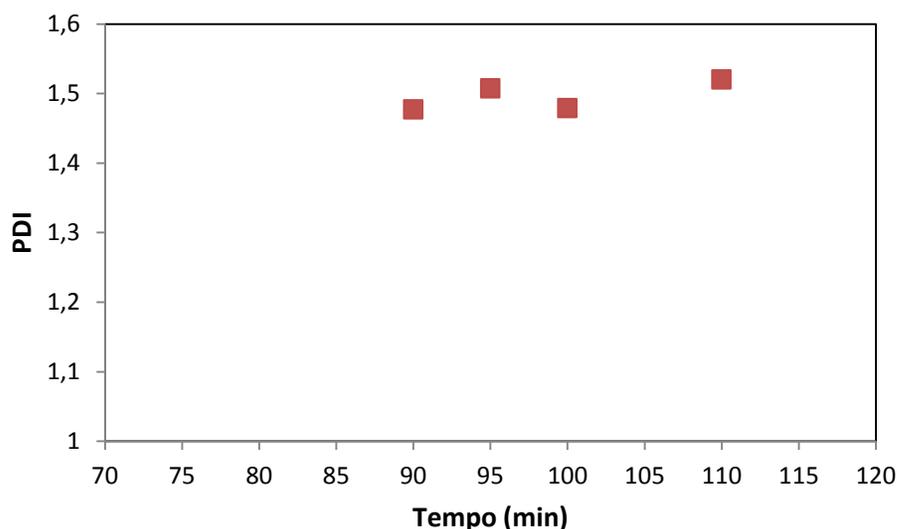


Figura 5.73 – Índice de polidispersidade *versus* tempo, da polimerização em emulsão controlada, com NaHCO_3 , de PS à 90 °C.

Na Figura 5.73 é possível observar que os valores de PDI obtidos para a polimerização controlada foram inferiores ou iguais a 1,5, indicando que a presença de NaHCO_3 ao meio reacional, não só permitiu que ocorresse a reação, como permitiu também obter polímero com características de um sistema monodisperso, ou seja, foi possível obter polímero controlado, com valores de polidispersidade muito menores se comparados com os obtidos da reação convencional.

Os resultados obtidos mostram que a polimerização NMRP, usando TEMPO e bicarbonato de sódio, a temperatura 90 °C, só foi possível na polimerização em emulsão. Na polimerização em massa a reação não aconteceu. A primeira diferença entre os dois sistemas é o fato do bicarbonato de sódio ficar na forma dissociada na água presente no processo em emulsão (o que não ocorre no sistema em massa). Além disso, outras diferenças comparando a polimerização em massa e em emulsão podem ser apontadas: o tipo de iniciador (solúvel no monômero, no caso da polimerização em massa e solúvel na água, no caso da emulsão), presença de emulsificante (no caso da polimerização em emulsão), início da polimerização na fase aquosa (no caso da polimerização em emulsão). Para tentar elucidar melhor as reações que podem estar acontecendo no sistema em emulsão com bicarbonato de sódio,

parte-se agora para um estudo do sistema em miniemulsão a temperatura 90 °C usando TEMPO como controlador. No sistema em miniemulsão, o bicarbonato fica dissociado na fase aquosa, porém a reação de polimerização se inicia dentro das gotas de monômero (e não na fase aquosa, como no caso da polimerização em emulsão), com a presença de um iniciador organossolúvel, que não se dissocia na água.

5.3. Polimerização em miniemulsão

Foram realizadas reações de polimerização convencional em miniemulsão de estireno, com o objetivo de validar o procedimento experimental utilizado.

Para as reações em miniemulsão, foi utilizado como monômero o estireno, o AIBN como iniciador e o n-hexadecano como coestabilizador. O TEMPO foi utilizado como agente controlador nas reações de polimerização controlada. A temperatura empregada foi de 90 °C em um tempo de reação de 120 e 240 minutos. Nas reações de polimerização controlada, a razão molar [TEMPO]/[iniciador] utilizada foi de 1,2.

Na Figura 5.74 estão apresentados os resultados de conversão obtidos, através de análise gravimétrica, para a reação de polimerização convencional em miniemulsão do estireno a 90 °C.

A reação de polimerização convencional em miniemulsão de estireno apresentou uma conversão máxima de aproximadamente 90% após 4 horas de reação. Diferente do comportamento observado para as reações em emulsão, as reações em miniemulsão apresentam crescimento lento, uma vez que para as reações em emulsão são obtidas altas taxas de conversão logo no início da reação (com 10 minutos de reação, a polimerização convencional em emulsão apresenta conversão próxima de 80%) ao passo que para a polimerização convencional em miniemulsão a conversão é próxima de 7%.

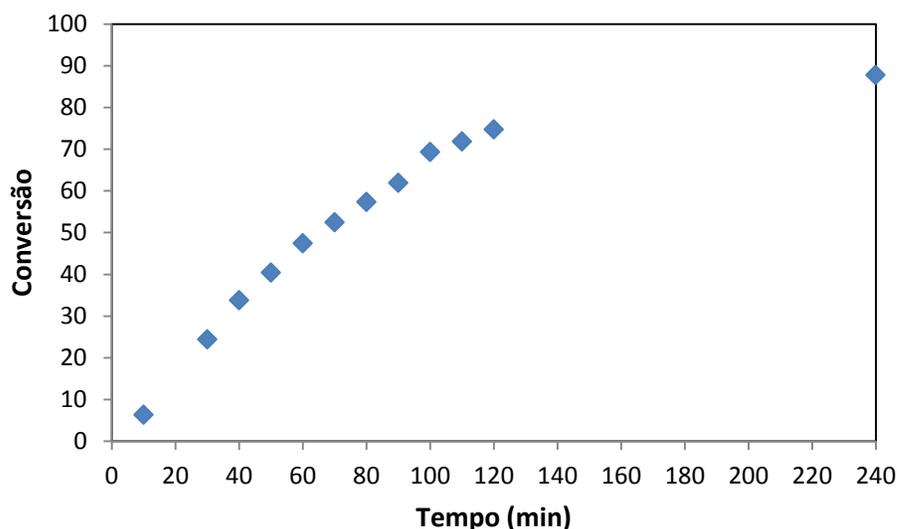


Figura 5.74 – Perfil de conversão *versus* tempo da polimerização convencional em miniemulsão de estireno a 90 °C.

Foi realizada uma reação de polimerização controlada em miniemulsão a uma temperatura de 90 °C com o objetivo de verificar se a reação iria ou não ocorrer em temperaturas baixas.

A reação de polimerização em miniemulsão realizada em temperaturas baixas na presença de TEMPO não ocorreu. Com 240 minutos de reação o máximo de conversão obtido foi inferior a 5%. Os resultados obtidos indicam que o TEMPO agiu como inibidor da polimerização. Assim como observado para a polimerização em massa a baixas temperaturas, na qual também não ocorreu a reação de polimerização, o TEMPO, provavelmente, manteve as espécies como espécies dormentes, impedindo a propagação das mesmas. Em temperaturas baixas, o TEMPO, atua como inibidor de reação e não como agente controlador.

Nas mesmas condições de reação, foram realizadas reações de polimerização controlada em miniemulsão, adicionando ao meio reacional o NaHCO_3 , porém os resultados obtidos foram semelhantes aos resultados obtidos na polimerização controlada sem NaHCO_3 . A reação não ocorreu, e a conversão obtida após 240 minutos de reação foi inferior a 5%.

Como a polimerização em miniemulsão ocorre dentro das gotas de monômero e não no meio aquoso, o NaHCO_3 não apresenta efeito na polimerização, uma vez que o NaHCO_3 fica dissociado na fase aquosa e, conseqüentemente, não tem contato com o crescimento das cadeias poliméricas que, neste caso, ocorre na fase orgânica (dentro da gota de monômero).

Na Figura 5.75 está representado o perfil de pH obtido na reação de polimerização em miniemulsão convencional.

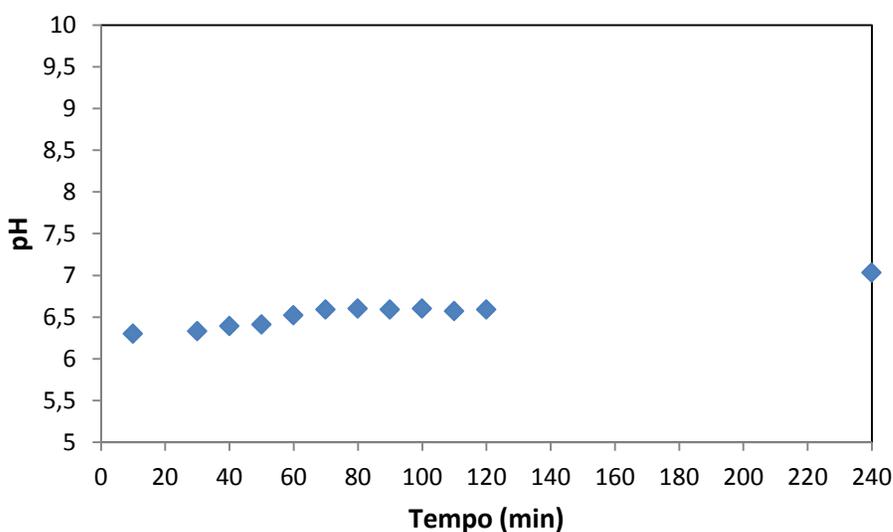


Figura 5.75 – Perfil de pH *versus* tempo da polimerização convencional em miniemulsão de PS a 90 °C.

Com o objetivo de investigar um possível efeito do pH do meio reacional foi plotado o perfil de pH da reação. Como pode ser observado, o pH da reação de polimerização convencional pouco variou durante toda a reação. O meio reacional apresentou pH no início da reação de aproximadamente 6,3, e o pH no fim da reação foi de aproximadamente 7,0, ou seja, houve uma variação muito pequena do pH, que se manteve sempre na região de pH neutro. Não se observou aqui o caráter ácido do meio, uma vez que não se usou KPS (que se dissocia deixando o pH ácido), e sim AIBN.

Para a polimerização controlada, sem NaHCO_3 , o pH do meio reacional manteve-se muito próximo durante toda a reação, ficando sempre na região de 7,5 a 8,0, ou seja, pH neutro com caráter levemente básico. Já para as reações de polimerização controlada, com NaHCO_3 , o pH pouco variou também, porém apresentou pH básico, que variou na faixa de 9,0 a 9,7 durante toda a reação. Diferente do observado para as polimerizações em emulsão, que apresentam caráter ácido, nas polimerizações em miniemulsão, o pH da reação apresenta caráter neutro.

O perfil de temperatura da reação de polimerização convencional está apresentado na Figura 5.76.

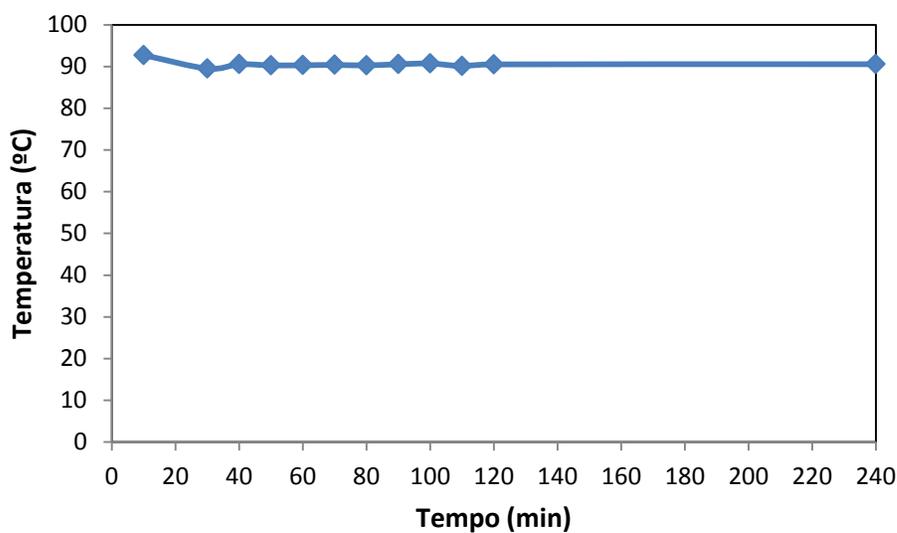


Figura 5.76 – Perfil de temperatura *versus* tempo da polimerização convencional em miniemulsão de PS a 90 °C.

A reação de polimerização ocorreu em sistema aberto, utilizando um condensador acoplado ao reator. Como pode ser observado não houve variação significativa na temperatura durante a reação, sendo a temperatura mantida sempre na faixa de 90 °C. O máximo de variação observado foi de aproximadamente 2,7 °C acima quando se dá o início da polimerização. Essa variação pode ser explicada devido ao fato de que a reação é exotérmica, liberando grande quantidade de calor, com isso há uma pequena variação da temperatura no meio reacional. O perfil de temperatura

obtido mostra que o sistema se mostrou controlado, mantendo a temperatura sempre na faixa desejada, apresentando apenas pequenas variações.

Conclui-se dos resultados da polimerização em miniemulsão que o controle do pH não é condição suficiente para garantir que a polimerização controlada com TEMPO ocorra em baixas temperaturas. Na polimerização em miniemulsão, a gota de monômero apresenta iniciador e TEMPO, e comporta-se como um pequeno reator onde ocorre uma polimerização em massa. O bicarbonato de sódio, que fica dissociado na fase aquosa, não participa da reação, pois não migra para o interior das gotículas de monômero. Estes resultados sugerem que a polimerização controlada a 90 °C ocorre em emulsão não apenas porque o pH fica controlado, mas sim em função das reações secundárias que afetam o consumo do TEMPO e geram subprodutos, além do que na polimerização em emulsão a polimerização inicia na fase aquosa, na qual está presente o NaHCO_3 dissociado e o iniciador e, somente depois de atingido um certo limite na cadeia polimérica é que a cadeia em propagação migra para o interior das micelas dando continuidade ao crescimento das cadeias poliméricas.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho estudou-se a polimerização controlada mediada por nitróxidos utilizando-se TEMPO como controlador, à temperatura de 90 °C (temperatura na qual a literatura indica que este tipo de reação não ocorre). Foram consideradas polimerizações em massa, emulsão e miniemulsão. Para tentar viabilizar a polimerização, adicionou-se bicarbonato de sódio ao sistema reacional, tomando como base o trabalho de Montezuma *et al.* (2012). Em adição à pesquisa apresentada em Montezuma *et al.* (2012), neste trabalho estudou-se também a polimerização em massa e em miniemulsão. A polimerização em emulsão foi também revisitada, incluindo-se uma série de análises com o objetivo de tentar entender o processo de polimerização controlada e os resultados obtidos em Montezuma *et al.* (2012).

Observou-se que a polimerização NMRP utilizando-se TEMPO a baixas temperaturas só é possível no sistema em emulsão com a adição de bicarbonato de sódio. Em sistemas em massa e em miniemulsão a polimerização não acontece, mesmo com a adição de bicarbonato de sódio. Isso pode ser explicado, pois, para que a reação ocorra, é necessário que o bicarbonato de sódio esteja dissociado na fase aquosa, e no local onde a reação de polimerização se inicia. No caso da polimerização em massa, o bicarbonato de sódio não se dissocia. No caso da polimerização em miniemulsão, o bicarbonato de sódio se dissocia na fase aquosa, mas a reação ocorre na fase orgânica (dentro das gotículas de monômero).

Análises de UV-vis feitas na temperatura da reação indicam que a concentração de TEMPO se mantém constante ao longo do tempo se este é misturado em água, porém, se nesta solução é também adicionado o iniciador KPS, observa-se o consumo de TEMPO ao longo do tempo. Este consumo pode ser devido ao fato da decomposição do TEMPO em n-oxoamônio e hidroxilamina, que ocorre em meio ácido (a dissociação do KPS faz com que o pH do meio fique ácido). Em temperaturas elevadas, a dissociação do TEMPO é irreversível, pois existe o consumo do n-oxoamônio e a geração de subprodutos. Observou-se que o dodecil sulfato de sódio, aparentemente, não participou de nenhuma reação, pois não alterou significativamente os perfis de absorbância. Observou-se ainda que, quando o bicarbonato de sódio é

adicionado ao sistema, ocorre um consumo muito grande do TEMPO, o que pode permitir que a reação de polimerização se inicie.

Os resultados de GPC indicam para as polimerizações com NaHCO_3 e TEMPO houve um controle da reação, sendo obtidos valores de PDI inferior ou igual a 1,5.

7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Realizar a polimerização em emulsão controlada com TEMPO utilizando outros aditivos além do bicarbonato de sódio;
- Investigar a cinética das reações secundárias que ocorrem entre o TEMPO e o bicarbonato de sódio;
- Realizar a polimerização em miniemulsão com um iniciador solúvel na fase aquosa, para verificar a possibilidade de conseguir realizar a polimerização em temperaturas baixas;
- Testar a polimerização em emulsão em temperaturas inferiores às que foram estudadas;
- Variar a quantidade de monômero, surfactante e água com o objetivo de obter polímeros com polidispersidade mais próxima de 1,0.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, C. M. R., MENDONÇA, P. V., SERRA, A. C., NOBLE, B. B., GULIASHVILI, T., NICOLAS, J., COOTE, M. L., COELHO, J. F. J. **Nitroxide-Mediated Polymerization of Vinyl Chloride at Low Temperature: Kinetic and Computational Studies.** *Macromolecules*, v. 49, p. 490-498, 2016.

AGARWAL, S., GRABE, N. **Use of Reactive and Functional Hydrophobes (Hydrophobins) in the Miniemulsion Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate.** *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 212, p. 391-400, 2011.

ANDERSON, C. D., SUDOL, E. D., EL-AASSER, M. S. **50 nm Polystyrene Particles via Miniemulsion Polymerization.** *Macromolecules*, v. 35, p. 574-576, 2002.

BECHTHOLD, N., LANDFESTER, K. **Kinetics of Miniemulsion Polymerization As Revealed by Calorimetry.** *Macromolecules*, v. 33, p. 4682-4689, 2000.

BELICANTA, J. **Homopolimerização e Copolimerização via Radical Livre Controlada por Radicais Nitróxidos.** 2008. 221f. Dissertação (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Processos Químicos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

BEVINGTON, J. C., HUNT, B. J., WARBURTON, J. **Effects of Stabilized Radicals upon Polymerizations Initiated by Benzoyl Peroxide.** *Polymer*, v. 44, p. 3469-3475, 2003.

BIGON, J. P. **Óleos vegetais como Novos Coestabilizadores para Reações de Polimerização em Minimeulsão.** 2015. 88f. Dissertação (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2015.

BON, S. A. F., BOSVELD, M., KLUMPERMAN, B., GERMAN, A. L. **Controlled Radical Polymerization in Emulsion**. *Macromolecules*, v. 30, p. 324-326, 1997.

BRAUNECKER, W. A., MATYJASZEWSKI, K. **Controlled/living Radical Polymerization: Features, Developments, and Perspectives**. *Progress in Polymer Science*, v. 32, p. 93-146, 2007.

BUTTÉ, A., STORTI, G., MORBIDELLI, M. **Kinetics of "Living" Free Radical Polymerization**. *Chemical Engineering Science*, v. 54, p. 3225-3231, 1999.

CAMERON, N. R., LAGRILLE, O., LOVELL, P. A., THONGNUANCHAN, B. **A Nitroxide for Effecting Controlled Nitroxide-Mediated Radical Polymerization at Temperatures ≤ 90 °C**. *ACS Macro Letters*, v. 1, p. 1262-1265, 2012.

CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2004. 448f.

CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros: Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros**. São Paulo: Artliber Editora, 3ed. 2006. 280f.

CAO, J., HE, J., LI, C., YANG, Y. **Nitroxide-Mediated Radical Polymerization of Styrene in Emulsion**. *Polymer Journal*, v. 33, p. 75 – 80, 2001.

CHERN, C. S. **Emulsion Polymerization Mechanisms and Kinetics**. *Progress in Polymer Science*, v. 31, p. 443-486, 2006.

CHERN, C. S. **Emulsion Polymerization Kinetics**. In: CHERN, C. S. *Principles and Applications of Emulsion Polymerization*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2008, p. 95-127.

COLLINS, C. H., BRAGA, G. L., BONATO, P. S. **Fundamentos de Cromatografia**. Campinas: Editora da Unicamp, 2006. 453f.

CONTE, M., MA, Y., LOYNS, C., PRICE, P., RIPPON, D., CHECHIK, V. **Mechanistic Insight into TEMPO-inhibited Polymerisation: Simultaneous Determination of Oxygen and Inhibitor Concentrations by EPR**. *Organic & Biomolecular Chemistry*, v. 7, p. 2685-2687, 2009.

CUNNINGHAM, M., LINA, M., BURAGINA, C., MILTON, S., NG, D., HSU, C. C., KEOSHKERIAN, B. **Maximizing Polymer Livingness in Nitroxide-Mediated Miniemulsion Polymerizations**. *Polymer*, v. 46, p. 1025-1032, 2005.

DEBUIGNE, A., RADHAKRISHNAN, T. GEORGES, M. K. **Stable Free Radical Polymerization of Acrylates Promoted by α -Hydroxycarbonyl Compounds**. *Macromolecules*, v. 39, p. 5359-5363, 2006.

DIRE, C., MAGNET, S., COUVREUR, L., CHARLEUX, B. **Nitroxide-Mediated Controlled/Living Free-Radical Surfactant-Free Emulsion Polymerization of Methyl Methacrylate Using a Poly(methacrylic acid)-Based Macroalkoxyamine Initiator**. *Macromolecules*, v. 42, p. 95-103, 2009.

EL-AASSER, M. S., SUDOL, D. **Miniemulsions: Overview of Research and Applications**. *JCT Research*, v. 1, p. 20-31, 2004.

FARCET, C., LANSALOT, M., CHARLEUX, B., PIRRI, R., VAIRON, J. P. **Mechanistic Aspects of Nitroxide-Mediated Controlled Radical Polymerization of Styrene in Miniemulsion, Using a Water-Soluble Radical Initiator**. *Macromolecules*, v. 33, p. 8559-8570, 2000.

FERNANDES, F. A. N., LONA, L. M. F. **Introdução à Modelagem de Sistemas de Polimerização**. Campinas: UNICAMP, 2002. 120f.

FIERENS, S. K., D'HOOGHE, D. R., VAN STEENBERGE, P. H. M., REYNIERS, M. F., MARIN, G. B. **MAMA-SG1 Initiated Nitroxide Mediated Polymerization of Styrene: From Arrhenius Parameters to Model-Based Design.** Chemical Engineering Journal, v. 278, p. 407-420, 2015.

FLORENZANO, F. H. **Perspectivas Atuais para a Obtenção Controlada de Polímeros e sua Caracterização.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 18, p. 100-105, 2008.

FOUASSIER, J. P. **Photoinitiation, Photopolymerization, and Photocuring: Fundamentals and Applications.** Hanser, 1995.

FUKUDA, T., TERAUCHI, T., GOTO, A., OHNO, K., TSUJII, Y., MIYAMOTO, T. **Mechanisms and Kinetics of Nitroxide-Controlled Free Radical Polymerization.** Macromolecules, v. 29, p. 6393-6398, 1996.

GEORGES, M. K., VEREGIN, R. P., KASMAIER, P. M., HAMER, G. K. **Narrow Molecular Weight Resins by a Free-Radical Polymerization Process.** Macromolecules, v. 26, p. 2987-2988, 1993.

GEORGES, M. K., LUKKARILA, J. L., SZKURHAN, A. R. **TEMPO-Mediated n-Butyl Acrylate Polymerizations.** Macromolecules, v. 37, p. 1297-1303, 2004.

GONÇALVES, M. C. **Estudo Experimental da Polimerização via Radical Livre Controlada em Presença de Radicais Nitróxido (NMRP).** 2006. 128f. Dissertação (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Processos Químicos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

GRESZTA, D., MATYJASZEWSKI, K. **TEMPO-Mediated Polymerization of Styrene: Rate Enhancement with Dicumyl Peroxide.** Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, v. 35, p. 1857-1861, 1997.

GOTO, A., FUKUDA, T. **Kinetics of Living Radical Polymerization.** Progress in Polymer Science, v. 29, p. 329-385, 2004.

HAWKER, C. J., ELCE, E., DAO, J., VOLKSEN, W., RUSSEL, T. P., BARCLAY, G. G. **Well-Defined Random Copolymers by a "Living" Free-Radical Polymerization Process.** Macromolecules, v. 29, p. 2686, 1996.

HAYNES, W. M. (Ed.); CRC Handbook of Chemistry and Physics. Boca Raton: CRC Press, 2014-2015, 95 ed.

HOLLER, F. J., SKOOG, D. A., CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental.** Porto Alegre: Bookman, 6ed. 2009. 1055f.

JING, Y., TESCH, M., WANG, L., DANILIUC, C. G., STUDER, A. **Synthesis of a bulky nitroxide and its application in the nitroxide mediated radical polymerization.** Tetrahedron, v. 72, p. 7665-7671, 2016.

JOHNSON, R. L., TRATNYEK, P. G., JOHNSON, R. O. **Persulfate Persistence under Thermal Activation Conditions.** Environmental Science and Technology, v. 42, p. 9350-9356, 2008.

KIPARISSIDES, C. **Polymerization Reactor Modeling: A Review of Recent Developments and Future Directions.** Chemical Engineering Science, v. 51, n. 10, p. 1637-1659, 1996.

LANDFESTER, K. **Miniemulsions for Nanoparticle Synthesis.** Topics in Current Chemistry, v. 227, p. 75-123, 2003.

LANSALOT, M., FARCET, C., CHARLEUX, B., VAIRON, J. P., PIRRI, R., TORDO, P. **Nitroxide-Mediated Controlled Free-Radical Emulsion and Miniemulsion Polymerization of Styrene. In: Controlled/Living Radical Polymerization, Progress in ATRP, NMP, and RAFT.** Matyjaswski, K. (editor), American Chemical Society, EUA, p. 138-151, 2000.

LE, T. P., MOAD, G., RIZZARDO, E., THANG, S. H. **PCT Int. Appl. WO 9801478 A1 980115.** Chem. Abstr. 1998 128, 115390.

LUCAS, E. F., SOARES, B. G., MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros Determinação de Massa molar e Análise Térmica.** Rio de Janeiro: e-papers, 2001. 366f.

MA, Y. **Nitroxides in mechanistic studies: Ageing of gold nanoparticles and nitroxide transformation in acids.** 2010. 209 f. Doutorado (Tese de Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade de York, Heslington, 2010.

MA, Y., LOYNS, C., PRICE, P., CHECHIK, V. **Thermal Decay of TEMPO in Acidic Media via an N-oxoammonium Salt Intermediate.** Organic & Biomolecular Chemistry, v. 9, p. 5573-5578, 2011.

MACLEOD, P. J., BARBER, R. ODELL, P. G., KEOSHKERIAN, B., GEORGES, M. K. **Stable Free Radical Miniemulsion Polymerization.** Macromolecular Symposia, v. 155, p. 31-38, 2000.

MAEHATA, H., LIU, X., CUNNINGHAM, M., KEOSHKERIAN, B. **TEMPO-Mediates Emulsion Polymerization.** Macromolecular Rapid Communications, v. 29, p. 479-484, 2008.

MALVERN. **User manual: Zetasizer Nano Series User Manual.** United Kingdom, 2009.

- MALVERN. **User manual: Zetasizer Nano Series User Manual.** United Kingdom, 2004.
- MANO, E. B., MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros.** São Paulo: Editora Blücher, 2ed. 1999. 191f.
- MARESTIN, C., NOËL, C., GUYOT, A., CLAVERIE, J. **Nitroxide Mediated Living Radical Polymerization of Styrene in Emulsion.** *Macromolecules*, v. 31, p. 4041-4044, 1998.
- MARINANGELO, G. **Copolimerização em Emulsão de Estireno e Acrilato de Butila com Alto Teor de Sólidos: Estudo Experimental e Modelagem Matemática do Processo em Reator Semicontínuo.** 2010. 151f. Tese (Tese de Doutorado em Engenharia Química), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- MARX, L., HEMERY, P. **Synthesis and Evaluation of a New Polar, TIPNO type Nitroxide for “living” Free Radical Polymerization.** *Polymer*, v. 50, p. 2752-2761, 2009.
- MATYJASZEWSKI, K., **Comparison and Classification of Controlled/Living Radical Polymerizations.** American Chemical Society: Washington, DC. 2000. In *Controlled/Living Radical Polymerization. ACS Symposium Series. Chapter 1.*
- MATYJASZEWSKI, K. **Advances in Controlled/Living Radical Polymerization.** DOI: 10.1021/bk-2003-0854
- MATYJASZEWSKI, K., SPANSWICK, J. **Controlled/Living Radical Polymerization.** *Materials Today*, v. 8, p.26-33, 2005.
- MISHRA, V., KUMAR, R. **Living Radical Polymerization: A Review.** *Journal of Scientific Research*, v. 56, p. 141-176, 2012.

MIURA, Y., NAKAMURA, N., TANIGUCHI, I. **Low-Temperature “Living” Radical Polymerization of Styrene in the Presence of Nitroxides with Spiro Structures.** *Macromolecules*, v. 34, p. 447-455, 2001.

MONTEZUMA, G. G. C. **Investigação Experimental da Polimerização do Estireno Mediada por TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil) em Emulsão.** 2011. 97f. Dissertação (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Processos Químicos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

MONTEZUMA, G. G. C., CONTANT, S., LONA, L. M. F. **Emulsion Polymerization of Styrene Mediated by TEMPO at Low Temperature.** *Macromolecular Reaction Engineering*, v. 6, p. 516-522, 2012.

MURARI, A. **Desenvolvimento de um Modelo Matemático Mais Rigoroso para Polimerização Radicalar Controlada Mediada por Radicais Nitróxido de Estireno.** 2007. 255f. Dissertação (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Processos Químicos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

NICOLAS, J., CHARLEUX, B., GUERRET, O., MAGNET, S. **Nitroxide-Mediated Controlled Free-Radical Emulsion Polymerization of Styrene and N-Butyl Acrylate with a Water-Soluble Alkoxyamine as Initiator.** *Angewandte Chemie Int. Ed.*, v. 43, p. 6186-6189, 2004.

NICOLAS, J., RUZETTE, A., FARCET, C., GE'RDARD, P., MAGNET, S., CHARLEUX, B. **Nanostructured Latex Particles Synthesized by nitroxide-Mediated Controlled/Living Free-Radical Polymerization in Emulsion.** *Polymer*, v. 48, p. 7029-7040, 2007.

NICOLAS, J., GUILLANEUF, Y., BERTIN, D., GIGMES, D., CHARLEUX, B. **Nitroxide-Mediated Polymerization.** *Polymer Science: A*, v. 3, p. 277-350, 2012.

NICOLAS, J., GUILLANEUF, Y. **Living Radical Polymerization: Nitroxide-Mediated Polymerization.** Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials, DOI 10.1007/978-3-642-36199-9_191-1.

ODIAN, G. **Principles of Polymerization.** 4 ed. New York: A John Wiley & Sons, 2004.

OTSU, T., YOSHIDA, M. **Role of Initiator-Transfer Agent-Terminator (INIFERTER) in Radical Polymerizations – Polymer Design by Organic Disulfides as INIFERTERS.** Makromolekulare Chemie, Rapid Communications, v. 3, p. 127-133, 1982.

PAUL, R. B., KELLY, J. M., PEPPER, D. C. **Photoinduced Anionic Polymerization of Cyanoacrylates using Substituted Pyridine Pentacarbonyl Complexes of Tungsten or Chromium.** Polymer, v. 38, p. 2011-2014, 1997.

PUTS, D. R., SOGAH, D. Y. **Control of Living Free-Radical Polymerization by a New Chiral Nitroxide and Implications for the Polymerization Mechanism.** Macromolecules, v. 29, p. 3323-3325, 1996.

ROCHA, F. R. P., TEIXEIRA, L. S. G. **Estratégias para Aumento de Sensibilidade em Espectrofotometria UV-vis.** Química Nova, v. 27, p. 807-812, 2004.

RODRIGUES, A. G., GALZERANI, J. C. **Espectroscopias de Infravermelho, Raman e de Fotoluminescência: Potencialidades e Complementaridades.** Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 34, p. 4309-1 – 4309-9, 2012.

SAYER, C., ARAÚJO, P. H. H. **Synthesis of Polymer Particles with Core-Shell Morphologies.** In: MITTAL, V. Advanced Polymer Nanoparticles: Synthesis and Surface Modifications. Londres: Taylor & Francis Group, CRC Press, p.29-59, 2010.

SHAW, D. J. **Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies.** São Paulo: Editora Edgard Blucher LTDA, 1ed. 1975. 185f.

SILVA, R. A. **Estudo de Materiais Eletrólitos Poliméricos por Espectroscopia Raman**. 1995. 73f. Dissertação (Dissertação de Mestrado em Física), Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 1995.

SOLOMONS, T. W. G., FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., vol1.2005. 715f.

SOUZA, M. L., CORIO, P., TEMPERINI, M. L. A., TEMPERINI, J. A. **Aplicação de Espectroscopias Raman e Infravermelho na Identificação e Quantificação de Plastificantes em Filmes Comerciais de PVC Esticável**. Química Nova, v. 32, p. 1452-1456, 2009.

SZKURHAN, A. R., GEORGES, M. K. **Stable Free-Radical Emulsion Polymerization**. Macromolecules, v. 37, p. 4776-4782, 2004.

THICKETT, S. C., GILBERT, R. G. **Emulsion Polymerization: State of the art in Kinetics and Mechanisms**. Polymer, v. 48, p. 6965-6991, 2007.

VAN HERK, A. L., MONTEIRO, M. **Heterogeneous Systems**. In: Handbook of Radical Polymerization. T. P. (editors), John Wiley & Sons, EUA, p. 301-331.

VAN ZYL, A. J. P., WET-ROOS, D. D., SANDERSON, R. D., KLUMPERMAN, B. **The role of surfactant in controlling particle size and stability in the miniemulsion polymerization of polymeric nanocapsules**. European Polymer Journal, v.40, p.2717-2725, 2004.

WANG, J. S., MATYJASZEWSKI, K. **Controlled/“Living” Radical Polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by a Cu (I)/Cu (II) Redox Process**. Macromolecules, v. 28, p. 7901-7910, 1995.

ZETTERLUND, P. B., OKUBO, M. **Compartmentalization in TEMPO-Mediated Radical Polymerization in Dispersed Systems: Effect of Macroinitiator Concentration.** *Macromolecular Theory and Simulation: Communication*, v. 16, p. 221-226, 2007.

ZHANG, M., RAY, H. **Modeling of "Living" Free-Radical Polymerization with RAFT Chemistry.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 40, p. 4336-4352, 2001.

ZHANG, M., RAY, H. **Modeling of "Living" Free-Radical Polymerization Processes: Batch, Semibatch, and Continuous Tank Reactors.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 86, p. 1630-1662, 2002.