

**ZHAO LILI**

**ESTUDO DE POLÍMERO SUPERABSORVENTES  
OBTIDOS A PARTIR DO ÁCIDO METACRÍLICO E  
DO POLI (METACRILATO DE METILA)**

Trabalho de Formatura  
apresentado ao Departamento  
de Engenharia Metalúrgica e  
de Materiais da Escola  
Politécnica da Universidade  
de São Paulo  
Orientadora: Professora Dr<sup>a</sup>  
Wang Shu Hui

São Paulo  
2003

**ZHAO LILI**

**ESTUDO DE POLÍMERO SUPERABSORVENTES  
OBTIDOS A PARTIR DO ÁCIDO METACRÍLICO E  
DO POLI (METACRILATO DE METILA)**

Trabalho de Formatura  
apresentado ao Departamento  
de Engenharia Metalúrgica e  
de Materiais da Escola  
Politécnica da Universidade  
de São Paulo  
Orientadora: Professora Dr.<sup>a</sup>  
Wang Shu Hui

São Paulo  
2003

## Sumário

AGRADECIMENTOS.....	4
OBJETIVOS.....	5
INTRODUÇÃO.....	6
Princípio de Absorção de Polímero Superabsorvente.....	7
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
Polimerização Via Adição (Poliadição).....	9
Polimerização Via Radical Livre .....	9
A iniciação.....	9
Propagação .....	10
Terminação.....	11
Reações de Hidrólise.....	12
Polímero em Rede .....	12
Copolimerização.....	14
Polimerização em Solução .....	15
Polimerização em Emulsão .....	15
Polímeros de Ácido acrílico e metacrílico .....	17
Propriedades dos monômeros .....	17
Derivados de ácidos acrílicos.....	18
Reação dos grupos insaturados .....	19
Polimerização .....	19
Em massa.....	20
Solução Aquosa.....	20
Em meios não-aquosos.....	22
Suspensão e Emulsão de fase inversa .....	22
Taxa de polimerização, dependente do pH.....	23
Copolimerização.....	23
Propriedades dos Polímeros .....	24
Taticidade .....	24
Propriedades térmicas .....	25
ANÁLISES PARA CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS .....	26
Microscopia Óptica .....	26
Microscopia Eletrônica de Varredura .....	26
Caracterização por FTIR .....	28
PARTE EXPERIMENTAL.....	31
Parte A – ácido metacrílico .....	31
Processo:.....	31
Purificação de monômeros .....	31
Polimerização .....	32
Cálculo de densidade.....	33
Moagem.....	34
Preparação da amostra para a caracterização por FTIR .....	34
Teste de Absorção .....	34
Parte B – Metacrilato de Metila .....	35
Processo:.....	35

Purificação.....	35
Montagem do Reator.....	35
Polimerização .....	36
Lavagem, Filtração e Secagem.....	37
Preparação das amostras para a caracterização por FTIR, MO e MEV.....	38
Montagem do esquema para hidrólise.....	38
<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>40</b>
Parte A – poli (ácido metacrílico) (PMAA) .....	40
Cálculo de densidade.....	41
Caracterização por FTIR .....	42
Teste de Absorção .....	46
Água destilada.....	46
Água salina (5%).....	47
Parte B – Poli(metacrilato de metila) (PMMA) .....	48
Caracterização por MO e MEV.....	48
Resultados da Caracterização por FTIR.....	50
Resultado da Hidrólise do poli(metacrilato de metila).....	51
Caracterização por MEV.....	52
Resultado por Caracterização por FTIR .....	53
<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>54</b>
<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>55</b>

## Lista de tabelas e figuras

Tabela. 1 – As propriedades dos ácidos acrílicos e metacrílicos.....	18
Tabela. 2 – Picos características na análise por FTIR.....	30
Tabela. 3 – Os reagentes da parte A .....	33
Tabela. 4 – Medidas para calcular a densidade.....	34
Tabela. 5 – Reagentes para polimerização de PMMA na parte B.....	36
Tabela. 6 – Resultado da polimerização da parte A .....	40
Tabela. 7 – Resultado das densidades.....	41
Tabela. 8 – Resultado do teste de absorção com água destilada.....	46
Tabela. 9 – Resultado do teste de absorção com água salina de concentração 5%.....	47
Figura. 1 – Estrutura molecular do principal ativo do poliacrilato de sódio.....	7
Figura. 2 – Divisão do mercado mundial da aplicação do SAP.....	7
Figura. 3 –Estrutura simplificada do SAP.....	8
Figura. 4 – A interação com a água.....	8
Figura. 5 – Representação simplificada do inchaço.....	8
Figura. 6 – 3 etapas da polimerização via radical livre.....	9
Figura. 7 – Representação simples de reticulação.....	13
Figura. 8 – Esquema caracterização por espectroscopia de infravermelho.....	29
Figura. 9 - Esquema da copolimerização da parte A .....	32
Figura. 10 - Montagem do reator.....	36
Figura. 11 – Esquema de polimerização de PMMA.....	37
Figura. 12 - Esquema de filtração e lavagem.....	37
Figura. 13 – Gráfico da influência do agente reticulante no rendimento.....	40
Figura. 14 - Gráfico da influência do agente reticulante na densidade.....	42
Figura. 15 - Amostra 1 (FTIR).....	43
Figura. 16 - Amostra 2 (FTIR) .....	43
Figura. 17 - Amostra 3 (FTIR) .....	43
Figura. 18 - Amostra 4 (FTIR) .....	44
Figura. 19 - Amostra 5 (FTIR) .....	44
Figura. 20 - Amostra 6 (FTIR) .....	45
Figura. 21 - Amostra 7 (FTIR) .....	45
Figura. 22 – Gráfico da influência do agente reticulante na absorção.....	46
Figura. 23 – Gráfico da influência dos íons na absorção.....	47
Figura. 24 – Foto do início da reação.....	48
Figura. 25 – Foto de depois de meia hora.....	48
Figura. 26 - 100X de aumento (MO).....	49
Figura. 27 - 200X de aumento (MO).....	49
Figura. 28 – 28800X de aumento (MEV).....	49
Figura. 29 – 6500 X de aumento (MEV).....	49
Figura. 30 – Gráfico da caracterização por FTIR.....	50
Figura. 31 – Gráfico do PMMA por FTIR da literatura.....	50
Figura. 32 – 28800X de aumento (MEV).....	52
Figura. 33 - 6060X de aumento (MEV).....	52
Figura. 34 – Comparaçao dos resultados do FTIR antes e depois da hidrólise.....	53

## **AGRADECIMENTOS**

A orientadora Profa. Dra. Wang Shu Hui pela oportunidade oferecida de conhecer e trabalhar na área de pesquisa de meu interesse.

Aos colegas do Laboratório de Macromolécula pela colaboração e incentivos.

Aos colegas dos outros laboratórios pelo uso de equipamentos necessários para realização das análises.

Especialmente, aos meus pais e ao meu namorado Níkolas pela força e apoio.

Agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

## OBJETIVOS

O objetivo principal é estudar os polímeros superabsorventes. Tanto os processos de síntese como a caracterização dos materiais obtidos.

O trabalho abordou a pesquisa do material comercial polímero superabsorvente (super absorbent polymer – SAP), com aplicações em fraudas e absorventes femininos e consistiu no desenvolvimento de processos de síntese desses materiais em escala de laboratório utilizando diferentes matérias-primas e procedimento, seguido da caracterização dos materiais obtidos através das técnicas de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e de espectroscopia de infravermelho, além de testes para verificar a capacidade de absorção de cada um dos produtos obtidos.

## INTRODUÇÃO

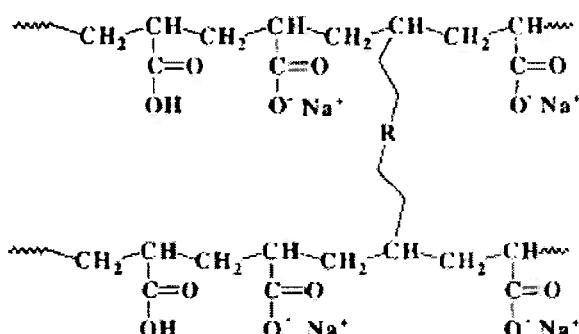
Polímeros superabsorventes, conhecido internacionalmente como SAP (super absorbent polymer), são constituídos, principalmente, por polímeros reticulados de acrilato de sódio. Eles são usados nas fraldas de bebês, de adultos incontinentes e produtos de higiene femininos. A aplicação desses polímeros substituiu os materiais absorventes tradicionais como panos, papeis e fibras de celulose, etc.

O interesse em desenvolver o polímero superabsorvente começou na década de 60. Porém a comercialização de produtos derivados desse polímero ocorreu a partir de 1978, no Japão, para uso em absorventes femininos. Este superabsorvente inicialmente era chamado “starch-g-polyacrylate”. Mas o poli (ácido acrílico) substituiu gradativamente outros polímeros, e é o polímero primário empregado para a fabricação de superabsorventes hoje em dia. Em 1980, na Europa começaram a utilizar o SAP em fraldas de bebê. As primeiras fraldas com esta tecnologia usaram uma quantidade muito pequena de polímero, aproximadamente 1-2 g. Em 1983, uma fralda mais fina que contém 4-5 g de SAP foi comercializada no Japão.

O uso de SAP revolucionou a indústria de fralda. Os fabricantes de fraldas começaram novos projetos das fraldas para tirar o proveito máximo da habilidade surpreendente desse polímero de retenção de líquidos. O SAP absorve e, retém líquido absorvido debaixo de uma pressão mecânica leve, aproximadamente 30 vezes o seu peso em urina. O produto inchado segura o líquido, apresenta-se com um aspecto de gel, impedindo o contato direto da urina com a pele dos usuários.

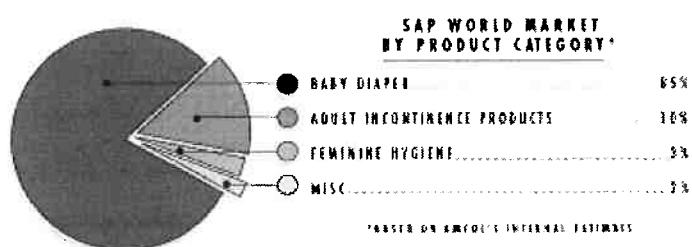
No laboratório, o copolímero de poli(acrilato de sódio) é preparado a partir de ácido acrílico e um agente reticulante por polimerização em solução ou em suspensão. O tipo e a quantidade desse agente tem uma grande influência sobre a capacidade de absorção do produto final. Porém, sabe-se muito pouco sobre o processo de fabricação industrial do SAP por questões de patentes. O material ativo do SAP é apresentado com a estrutura molecular abaixo:

Onde R é o correspondente à introdução do agente reticulante.



**Figura. 1 – Estrutura molecular do principal ativo do poliacrilato de sódio**

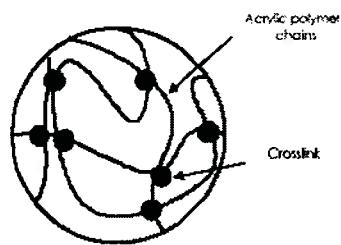
O mercado do uso de SAP tem aumentado muito desde a década de 80. Ele é vendido em formato de pós brancos levemente amarelados. A sua capacidade de absorção também vem evoluindo com tecnologias novas, e atualmente chega a absorver 800 vezes o seu peso original. O principal campo de aplicação desse polímero ainda é na categoria de fraldas de bebês, ocupa 85% de uso total, e dentro da construção de fralda, o custo mais alto é o material SAP, participando aproximadamente em 27,7% do total, entre outras matérias primas como polipropileno, polietileno, partes lycras etc. A figura abaixo mostra a distribuição dessas categorias.



**Figura. 2 – Divisão do mercado mundial da aplicação do SAP**

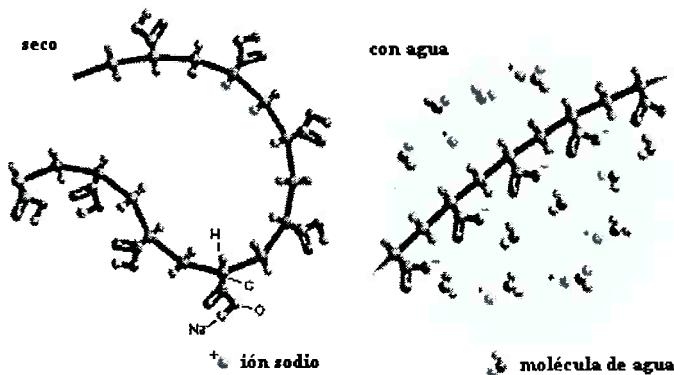
### Princípio de Absorção de Polímero Superabsorvente

O principal ativo de SAP é a parte de poliacrilato de sódio reticulado. Essa reticulação é fundamental para obter um bom poder de absorção. As ligações cruzadas se formam entre as cadeias, impedindo os deslizamentos. Caso contrário, o polímero perde a capacidade de absorção devido a sua solubilização na água.

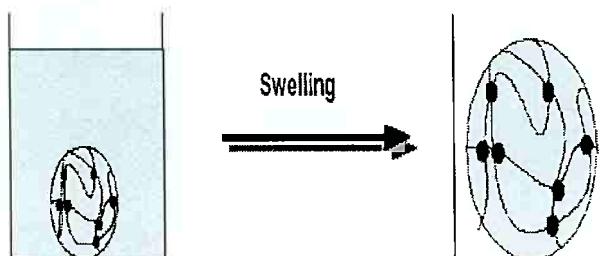


**Figura. 3 – Estrutura simplificada do SAP**

A propriedade característica de alta absorção é devido à sua estrutura e a solubilidade na água. Os grupos carboxilato de sódio ( $-\text{COONa}$ ) apresentam-se pendentes na cadeia principal, e quando entram em contato com a água, ocorre a ionização com formação dos íons de sódio ( $\text{Na}^+$ ), deixando os grupos aniónicos livres ( $-\text{COO}^-$ ), estes por ter cargas negativas, se repelem e assim a cadeia se distende, e formam-se pontes de hidrogênio entre as moléculas de polímero e a água, com retenção de uma grande quantidade de água entre os segmentos de cadeia polimérica. Macroscopicamente, ele apresenta o aspecto de gel translúcido. O seu volume final pode atingir centenas vezes maior em relação ao polímero seco.



**Figura. 4 – A interação com a água**



**Figura. 5 – Representação simplificada do inchamento**

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### Polimerização Via Adição (Poliadição)

A polimerização por poliadição envolve um monômero que contém uma dupla ligação da forma:



A polimerização ocorre com a abertura da ligação dupla em sua reação de uma cadeia de polímero em crescimento:



### Polimerização Via Radical Livre

Radicais livres são necessários para iniciar uma polimerização de monômeros. Assim, o iniciador é a substância química que cria esses radicais livres para começar o processo de polimerização. Essa polimerização por radical livre é um exemplo de poliadição, ela pode ser dividida em três etapas: iniciação, propagação e terminação. A figura abaixo ilustra esses mecanismos.

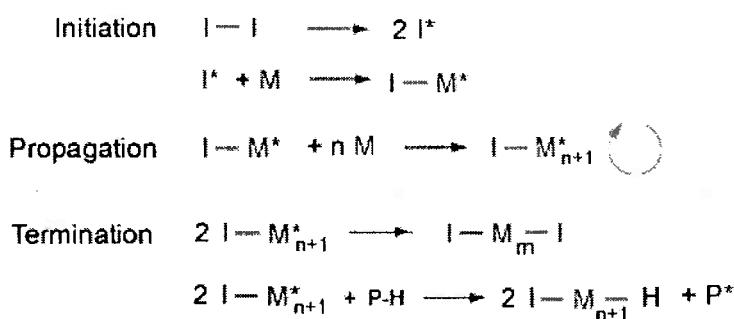


Figura. 6 – As três etapas da polimerização via radical livre

#### A iniciação

Na etapa da iniciação, uma espécie de radical livre é gerada. Isto significa que o orbital molecular mais altamente ocupado na molécula contém somente um elétron, em vez

de um par do elétron. Os radicais livres são gerados geralmente quebrando ligações químicas de tal maneira que os dois elétrons envolvidos acabam se dividindo em dois fragmentos separados da molécula original. Segue-se a figura acima, I é o iniciador, I\* é o radical formado na decomposição do iniciador. Suponha que exista uma constante de decomposição do iniciador,  $k_d$ , então, a velocidade desta reação é dada por:

$$V_i = 2k_d f[I] \quad (1)$$

Onde  $f$  é o fator de eficiência do iniciador, quando se tem 100% de eficiência, o valor do  $f$  é 1. Muitos iniciadores possuem eficiência variando de 0,3 a 0,8.  $[I]$  é a concentração do iniciador e 2 é devido aos dois radicais produzidos na decomposição. O iniciador tendo-se decomposto, forma o radical que iniciará a reação de polimerização, reação esta representada na segunda parte da etapa de iniciação, onde M é o monômero e supondo que  $k_i$  é a constante de iniciação da reação, a velocidade desta reação pode ser escrita como:

$$V_i = k_i [I^*] M \quad (2)$$

Relacionando-se as equações (1) e (2), e sabendo que  $[I] = 2[I^*]$ , chega-se a expressão:

$$k_i = \frac{4k_d f}{[M]}$$

Como no estado estacionário,  $k_i = k_t$ , tem-se que:

$$k_t = \frac{4k_d f}{[M]}$$

## Propagação

Esta etapa corresponde ao crescimento da cadeia. O radical iniciador atrairá um elétron da ligação dupla carbono-carbono mais próxima, resultando na formação de uma nova ligação simples e a regeneração do centro radical. Duas ligações simples dão uma energia total mais baixa do que uma ligação simples e uma ligação dupla. O novo centro radical procurará uma outra ligação dupla para atacar seus elétrons. A velocidade de propagação desta reação é dada por:

$$V_p = k_p [M] [M^*]$$

Onde  $k_p$  é a constante de propagação da reação e  $[M^*]$  é a concentração dos grupos reativos em crescimento.

## Terminação

Se tivesse somente um radical-livre para iniciar a reação, essa cadeia poderia teoricamente manter-se propagando infinitamente, e o seu reator conteria uma única molécula do polímero. Entretanto, pode ser observado que a iniciação gera geralmente radicais em pares, e haverá muito mais do que uma molécula de iniciador se decompondo em sua reação. Haverá muitos radicais livres no meio reacional tornando muito provável combinações para geração de ligações novas e terminando a propagação. Existem dois modelos de terminação radicalar, por recombinação ou desproporcionamento. Para ambos os casos:

$$V_t = 2k_t [M^*] [M^*]$$

A constante  $k_t$  é na verdade  $(k_{tc} + k_{td})$ , e corresponde a dois mecanismos que ocorrem simultaneamente. No estado estacionário, onde  $V_t = V_b$ , a equação pode ser escrita:

$$2k_t [M^*]^2 = 2k_d f[I]$$

Através desta equação, é obtido:

$$[M^*] = \{f k_d [I] / k_t\}^{1/2}$$

A concentração de radicais é sempre muito pequena, a taxa de polimerização pode ser escrita como:

$$V_p = k_p \{f k_d [I] / k_t\}^{1/2} [M]$$

Esta equação mostra que se o valor de  $f$  for grande (igual a 1), a taxa de polimerização é proporcional ao produto da concentração do monômero  $[M]$  com a  $[I]^{1/2}$ .

Mas, para baixa eficiência do iniciador, a reação de iniciação se torna uma função de  $[M]$  e a taxa de polimerização torna-se proporcional a  $[M]^{3/2}$ .

A polimerização por radical livre é muito usada para produzir polietileno de baixa densidade, poliestireno, poliacrilatos etc.

## Reações de Hidrólise

Hidrólise é um termo aplicado a reações orgânicas e inorgânicas em que a água efetua uma dupla troca com outro composto:



Em química inorgânica, hidrólise é o inverso da neutralização. Na química orgânica, hidrólise inclui, entre outras coisas, inversão de açúcares, quebra de proteínas, saponificação de ácidos graxos, reação de Grignard.

A palavra hidrólise significa decomposição pela água, mas são raros os casos em que a água, por si mesma, sem outra ajuda, pode realizar uma hidrólise completa. Neste caso é necessário operar a temperaturas e pressões elevadas.

**Tipos de hidrólise:** são conhecidos cinco tipos de hidrólise:

- Hidrólise pura – água é utilizada sozinha;
- Hidrólise com ácido em solução aquosa diluída ou concentrada;
- Hidrólise com álcali em solução aquosa diluída ou concentrada;
- Fusão alcalina a alta temperatura sem ou com pouca água;
- Hidrólise enzimática.

Hidrólises podem ser realizadas em fase líquida ou vapor. A maioria dos processos industrial utiliza o primeiro tipo.

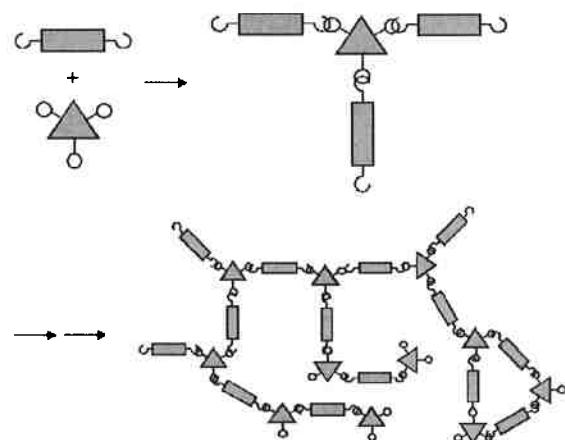
## Polímero em Rede

O polímero em rede ou polímero reticulado é aquele cujos segmentos de cadeia se interconectam formando um polímero com peso molecular muito grande. Polímeros

reticulados se diferem dos polímeros lineares e ramificados por suas propriedades singulares. Como por exemplo, em alta temperatura, o polímero reticulado mantém a sua elasticidade comportando como um líquido viscoso. Eles também se incham em solventes formando um gel, não se dissolvendo para formar solução homogênea mesmo em altas concentrações de solvente. Esta última propriedade é fundamental para o desenvolvimento deste trabalho.

O polímero reticulado pode ser preparado por polimerização de monômeros de funcionalidade maior que dois. Nesse caso, a reticulação surge apenas depois de algum tempo de conversão. Outra maneira para obter o polímero em rede é adicionar o chamado agente reticulante, uma molécula que tem dois ou mais grupos capazes de reagir com grupos funcionais da cadeia principal.

A figura a seguir mostra o princípio de reticulação de polímero.



**Figura. 7 – Representação esquemática da reação de reticulação**

Existem muitas fórmulas matemáticas para explicar o comportamento do polímero reticulado, a mais usada e a mais simples é de Wallace Carothers, a qual é baseada na funcionalidade média dos monômeros introduzidos.

$$\bar{x}_n = 2 / (2 - p \cdot f_{ave})$$

Onde  $x_n$  é o grau de polimerização,  $p$  é a conversão e  $f_{ave}$  é a funcionalidade média. Supondo que o grau de polimerização infinito, a equação torna-se:

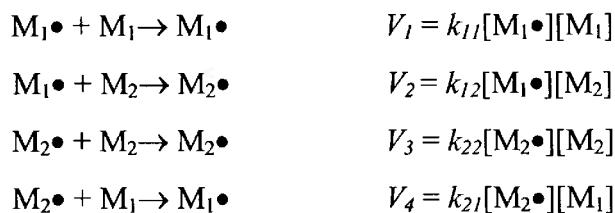
$$p_G = 2 / f_{ave}$$

Onde  $p_G$  é chamado de ponto de gel (gel point).

## Copolimerização

A copolimerização é a reação que envolve mais de um tipo de monômero. O produto, o copolímero pode apresentar diferentes microestruturas, tais como alternada e aleatória, entre outras. Como o próprio nome indica, o copolímero alternado é o copolímero em cujas moléculas duas espécies de unidades monoméricas estão distribuídas em seqüência alternada, e o copolímero aleatório é o com seqüência de monômeros aleatória.

A reação de propagação da cadeia ocorre quando dois monômeros  $M_1$  e  $M_2$  reagem entre si de diferentes formas possíveis, que podem ser descritas como reações competitivas:



As velocidades de desaparecimento de  $M_1$  e  $M_2$  são:

$$\begin{aligned} -d[M_1]/dt &= k_{11}[M_1\bullet][M_1] + k_{21}[M_2\bullet][M_1] \\ -d[M_2]/dt &= k_{22}[M_2\bullet][M_2] + k_{12}[M_1\bullet][M_2] \end{aligned}$$

A partir das duas equações acima, pode ser obtida a equação da copolimerização:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \left( \frac{[M_1]}{[M_2]} \right) \left( \frac{r_1[M_1]/[M_2] + 1}{[M_1]/[M_2] + r_2} \right)$$

Onde  $r_1$  e  $r_2$  são razões de reatividade de monômeros, que são definidas como:

$$r_1 = k_{11}/k_{12} \quad r_2 = k_{22}/k_{21}$$

Por exemplo, no caso de copolímero alternado,  $r_1 = r_2 = 0$  e para copolímero aleatório,  $r_1 = r_2 = 1$ .

### Polimerização em Solução

Monômero, iniciador e solvente são adicionados ao reator. O solvente é escolhido de forma que o monômero possa se dissolver totalmente no solvente. Esse processo é bastante vantajoso porque a presença de solvente facilita a transferência de calor e reduz a viscosidade do sistema. Quando o polímero se forma com separação de pó insolúvel do meio solvente, o qual na maioria das vezes, é água, é conhecido como polimerização em solução com precipitação. Com a precipitação, o produto é facilmente separado do solvente. Etileno e acetato de vinila são polimerizados desta maneira.

### Polimerização em Emulsão

Monômero, solvente, iniciador e emulsificante são adicionados ao reator. Mas diferentemente da polimerização em solução, o monômero e o polímero são insolúveis (ou muito pouco solúveis) no solvente. Desta forma, haverá a formação de três fases no iniciador do reator: fase solvente, fase monômero e fase polímero. O emulsificante é adicionado para estabilizar a fase polimérica e a de monômeros, que estarão na forma de pequenas partículas emulsificadas de dimensões entre 0,05 a 5 $\mu\text{m}$  de diâmetro. O solvente mais utilizado para as reações em emulsão é a água.

No emulsificante tradicional, as moléculas apresentam “cabeças” hidrofilicas e “ratos” hidrofóbicos. Essas moléculas se juntam, formando uma unidade maior com as “cabeças” em contato com a água enquanto cria-se um ambiente hidrofóbico de hidrocarboneto no interior de si. Esta unidade é chamada de “micela”. Existe um equilíbrio

entre as micelas e as moléculas livres contidas na fase aquosa, segundo a concentração crítica de micelas de cada par emulsificante-solvente, e corresponde a concentração mínima de emulsificante em que se inicia a formação de estruturas micelares no solvente.

O processo de polimerização em emulsão pode ser descrito usando modelo desenvolvido por Smith e Ewart. Esse assume que o monômero da micela é atingido por um radical livre difundido da fase aquosa, e inicia-se a reação de propagação de cadeia com uma taxa de  $V_p$ . A cadeia continua a crescer até outro radical livre entrar na micela, encontrar o fim da cadeia crescente e terminar o crescimento. As micelas permanecerão inativas então até que outra cadeia de polimerização é iniciada pela entrada de outro radical e o processo de crescimento de cadeia continua até que o próximo radical chega e mais uma vez termina a cadeia. Esse modelo assume que somente um radical ativo pode estar dentro da micela, portanto, as micelas podem conter um ou zero radical livre em qualquer momento. A entrada dos radicais na micela é totalmente estatística, isso significa que se tiver  $N_m$  unidades micelares no sistema, então existe  $N_m/2$  unidades ativas em qualquer período durante a polimerização, e obtem-se a equação de velocidade de propagação:

$$V_p = k_p[M_m][N_m/2]$$

Onde  $[M_m]$  é a concentração de monômero em micelas.

$k_p[M_m]$  é a taxa da polimerização dentro de uma micela simples. Se a taxa da produção de radicais for  $V_i$ , então a taxa que eles entra nas micelas é  $(V_i/N_m)$  o que também é a taxa de iniciação (ou terminação) em micelas. Portanto, o comprimento cinético da cadeia pode ser expresso por:

$$\bar{v} = \frac{k_p[M_m]}{(V_i/N_m)} = \frac{k_p[M_m][N_m]}{2fk_d[I]}$$

Analizando esta equação, conclui-se que o aumento da concentração do iniciador diminui o comprimento da cadeia polimérica e, quando a uma concentração constante do iniciador,  $V_p$  e o comprimento da cadeia tornam-se dependentes do número de micelas. Assim, um aumento da concentração de emulsificante já seria suficiente para aumentar a taxa de polimerização e massa molar do produto. Pois com o aumento do número de micelas e

mantendo a taxa de produção de radicais constante, isto significa que o intervalo de tempo das entradas dos radicais nas micelas cresce, e a propagação da cadeia continua num período maior antes da terminação.

### **Polímeros de Ácido acrílico e metacrílico**

O ácido acrílico e seus ésteres são primariamente utilizados para preparação de polímeros e copolímeros. Os produtos poliméricos podem ser feitos, variando-se enormemente as suas propriedades, através do controle da natureza e da proporção dos monômeros empregados na preparação, e do controle do grau de ligações cruzadas e peso molecular.

O ácido acrílico (ácido propenoíco) foi preparado primeiramente em 1843 pela oxidação do propenal, obtido da decomposição da glicerina à alta temperatura. Entretanto, embora houvesse pesquisa em quantidade considerável sobre a síntese química e polimerização do ácido acrílico e dos ésteres do acrilato, não foi antes de 1930 que os obstáculos técnicos para a manufatura e manipulação destes monômeros reativos foram ultrapassados. Desde então o aumento percentual anual da taxa de consumo de acrilatos tem sido de cerca de 10%, e o crescimento contínuo dos produtos de cerca de 5% anuais. A capacidade de manufatura de ácido acrílico e ésteres de acrilato dos Estados Unidos é maior que 500 mil toneladas por ano, o que corresponde à cerca de metade da produção mundial.

O ácido metacrílico, o mais simples ácido orgânico insaturado com cadeia lateral, foi preparado inicialmente em 1865. A publicação da tese de doutorado de Otto Rohm em 1901 e a criação de sua companhia com Otto Haas, em 1909, foram marcos do desenvolvimento de produtos a base de metacrilatos. Como o ácido acrílico e seus derivados, o ácido metacrílico e os ésteres a base de metacrilatos são usados principalmente na preparação de polímeros.

### **Propriedades dos monômeros**

As propriedades físicas dos ácidos acrílicos e metacrílico estão listadas na tabela abaixo. Os ácidos acrílicos e metacrílico são ácidos carboxílicos moderadamente fortes;

suas constantes de dissociação são  $5,5 \times 10^{-5}$  e  $2,2 \times 10^{-5}$ , respectivamente. Os derivados dos ácidos podem ser preparados por métodos convencionais.

**Tabela. 1 – as propriedades dos ácidos acrílicos e metacrílicos**

Property	Value	
	Acrylic acid	Methacrylic acid
formula weight	72.06	86.10
melting point, °C	13.5	14
boiling point, 101 kPa, °C	141	159–163
vapor pressure, 25°C, kPa	0.57	0.13
density, 25°C, g/mL	1.045	1.016
heat of vaporization, J/g <sup>a</sup>	435	418
heat of polymerization, kJ/g <sup>b</sup>	1.08	0.657
heat of polymerization, kJ/mol <sup>c</sup>	76.99	56.32
heat capacity, 25°C, J/g °C	2.1	2.1
refractive index, $n_{D}^{20}$	1.4185	1.4288
viscosity, 25°C, mPa·s <sup>d</sup>	1.25	1.3
flash point, tag closed cup, °C	50	67
flash point, Cleveland open cup, °C	68	77
surface tension, 25°C, mN/m <sup>e</sup>		26.5
solubility in water	miscible	miscible
auto ignition temp, °C	412	400

<sup>a</sup>Refs. 4 and 8.

<sup>b</sup>To convert kPa to atm, divide by 101.3.

<sup>c</sup>To convert kPa to mm Hg, multiply by 7.5.

<sup>d</sup>Latent heat of vaporization at normal boiling point.

<sup>e</sup>To convert J to cal, divide by 4.184.

1eP = mPa·s.

<sup>f</sup>mN/m = dyn/cm.

## Derivados de ácidos acrílicos

Sais são formados pela reação com a base apropriada em um meio aquoso. Eles podem servir como monômeros e comonômeros em polímeros solúveis em água ou dispersáveis em água para polimento de chão e floculantes. Anidridos acrílicos ou metacrílicos são feitos através do tratamento com anidrido acético ou pela reação do sal ácido com o correspondente cloreto ácido. Os cloretos ácidos formam os anidridos pela reação com o oxicloreto fosforoso ou com o cloreto benzoíla. Ésteres podem ser preparados através de uma grande variedade de técnicas e são de grande interesse devido ao fato de que muitos ácidos acrílicos e metacrílicos são usados na forma de ésteres metílicos, etílicos e butílicos. As amidas são preparadas através da reação com amônia ou anilinas primárias ou secundárias. Entretanto, a acrilamida é mais convenientemente preparada pela hidrólise

controlada da acrilonitrila. Ésteres podem, da mesma forma, ser obtidos pela hidrólise com ácido nítrico na presença do álcool. Em todas as reações de acrilatos e metacrilatos, a polimerização prematura é evitada pela condução das reações desejadas sob condições controladas e na presença de inibidores de polimerização.

### **Reação dos grupos insaturados**

Os ácidos acrílicos e metacrílico são olefinas em que um dos átomos de hidrogênio vinílicos foi substituído por um grupo carboxílico. Este grupo funcional pode demonstrar comportamento eletrônico devido aos efeitos indutivos do átomo de carbono eletricamente deficiente, e pelos efeitos de liberação de elétrons pela ressonância envolvendo os elétrons da dupla ligação carbono-oxigênio. Como consequência, estes compostos reagem imediatamente com agentes nucleofílicos, radicais livres e agentes eletrofílicos. A polimerização iniciada por radicais livres da ligação dupla é a reação mais comum e representa um dos aspectos mais problemáticos da manufatura e purificação do monômero.

Acrilatos e metacrilatos podem sofrer as reações de adição usuais, como por exemplo a dos halogênios. Em geral, ésteres, mais que os ácidos propriamente ditos, são empregados.

### **Polimerização**

Polímeros lineares de ácidos acrílicos e metacrílicos podem ser preparados usando os sistemas gerais de iniciação por radicais livres usados para outros monômeros vinílicos.

A polimerização em solução com concentração menor que 20~30% é prontamente controlada. Entretanto, a alta energia de polimerização torna difícil o controle da polimerização de soluções altamente concentradas, e pode resultar em um polímero com ligações cruzadas e uma reação exotérmica descontrolada. A polimerização do ácido acrílico puro pode ser muito perigosa; a temperatura pode aumentar até valores nos quais o polímero se decompõe e provoca a geração de gases a uma alta velocidade; o perigo de uma explosão existe se o material estiver em um local fechado ou pouco ventilado.

### ***Em massa***

A polimerização de baixa escala de ácido acrílico em massa pode ser feita a 50°C usando o 2,2'-azo-bis-isobutironitrila como iniciador, com  $7 \times 10^{-4}$  molar de concentração. O poli(ácido acrílico), que precipita enquanto é formado e gradualmente vai se agregando, enquanto o restante de monômero se polimeriza, forma-se um sólido transparente e disperso.

### ***Solução Aquosa***

O persulfato de amônio  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  pode ser usado como iniciador térmico a 90°C para ácido metacrílico ou ácido acrílico em solução aquosa diluída a 10%. O sistema permanece homogêneo enquanto a polimerização do ácido acrílico ocorre. No caso do ácido metacrílico, o polímero precipita, mas dissolve novamente quando resfriado posteriormente.

É preferível utilizar iniciadores redox como o sistema bissulfito-persulfato ou persulfato-íons metálicos em temperaturas na faixa de 50 ~70°C. Neste caso, os sistemas de iniciação são adicionados à água a 60°C seguido da adição gradual do ácido acrílico. Por exemplo, a adição de 167 partes de ácido acrílico em solução aquosa a 60% durante meia hora em 232 partes de água contendo 0,5 parte de persulfato de potássio e 0,25 parte de metabissulfito de potássio, seguido de aquecimento contínuo por mais meia hora, resulta numa solução de poli (ácido acrílico) a 25% com viscosidade específica de cerca de 1,5.

O iniciador redox ativado com o íon de ferro irá instantaneamente induzir a polimerização do ácido acrílico, acrilato de amônio ou copolímeros com acrilamida. A purificação eficiente de todas as soluções para remover oxigênio dissolvido e a passagem de nitrogênio livre de oxigênio no equipamento são necessárias para evitar um longo período de indução antes do início da polimerização.

A polimerização da mistura de acrilato sódico (6,9% em peso) e de acrilamida (27,5% em peso) em água começa sem variação da temperatura na presença de 7,6 ppm de sulfato férrico hidratado, 8 ppm de persulfato de amônio e 50 ppm de álcool isopropílico. O produto é uma massa gelatinosa e transparente que seria inapropriada para processamento

comercial. Os métodos comerciais de processamento são direcionados na formação de emulsões e dispersões mais flexíveis para diferentes aplicações, que podem ser obtidas em forma sólida após a polimerização durante a fabricação, e que pode ser prontamente dissolvida nas aplicações finais.

Os polímeros preparados em soluções aquosas diluídas podem ser usados em solução ou podem ser secadas para se obter pós. É aconselhável não tentar secar completamente para evitar a reação de cross-linking que torna difícil a redissolução. A secagem por liofilização é um método de secagem apropriado para escala laboratorial, provendo pós que dissolvem prontamente.

Entretanto, quando a concentração do ácido acrílico aumenta, as soluções iniciais do poli (ácido acrílico), formado pela polimerização do ácido acrílico em meio aquoso, formam géis quando a conversão está completa. Se as condições forem apropriadamente controladas, estes géis podem ser secos e pulverizados para prover polímero em pó com alto peso molecular e solúvel em água. Entretanto, sob certas condições, (por exemplo, 0,6 – 0,7 de fração molar de água a 40°C), reações localmente descontroladas acarretam a formação de polímero com alta densidade de ligações cruzadas.

Géis podem ser manipulados se preparados a partir de solução do monômero continuamente misturado com solução aquosa do iniciador oxi-redutor e alimentando a mistura inicial para uma zona de polimerização móvel. O gel rígido resultante pode ser modificado continuamente através de secagens e passando por um granulador. Uma secagem e pulverização adicional podem ser efetuadas posteriormente uma vez que os grânulos foram obtidos.

A preparação do poli (ácido acrílico) e seus copolímeros com a acrilamida também foram reportadas, fornecendo uma dispersão de polímeros facilmente manipulados quando a polimerização é realizada em presença de amônio ou sais metálicos de ácidos inorgânicos fortes, que precipitam o polímero enquanto ele é formado. Vários agentes de suspensão, agentes de transferência de cadeia ou outros aditivos podem estar presentes em qualquer desses processos, dependendo das propriedades físicas desejadas do polímero final ou copolímero.

Sais do ácido acrílico e do ácido metacrílico podem ser também polimerizados em solução aquosa. A polimerização e a secagem podem ser feitos de uma só vez se a mistura

do sal acrilato, água e iniciador é passado em uma corrente de ar quente a cerca de 150°C. O poli(ácido acrílico) e o poli(ácido metacrílico) podem ser preparados, também, pela hidrólise dos ésteres poliacrilato ou poli(metil metacrilato) correspondentes. Os polímeros acrílicos são mais facilmente hidrolisados que os polímeros metacrílicos. Entre os acrílicos, os ésteres terc-butil são especialmente fáceis de hidrolisar. O método de hidrólise tem sido usado para preparar exemplos de ácidos poliméricos com taticidades especiais.

### ***Em meios não-aquosos***

Os ácidos acrílicos podem ser polimerizados em solventes não aquosos, como o benzeno, que dissolve o monômero, mas não o polímero. Os iniciadores como o peróxido benzoíla ou o azo-bis-isobutironitrila são apropriados. Após remover o solvente, este processo fornece um pó polimérico.

Os ácidos acrílicos e metacrílicos são imediatamente polimerizados pela exposição à luz ultravioleta, luz visível na presença de um fotossensitizador ou exposição à radiação ionizante. A luz ultravioleta também tem sido utilizada para polimerizar ácido acrílico e metacrílico na forma sólida cristalina.

### ***Suspensão e Emulsão de fase inversa***

Inúmeros métodos estão disponíveis para evitar os problemas mecânicos de manipular os géis aquosos, a forma mais comum dos polímeros feitos a partir de soluções aquosas de ácidos acrílicos e metacrílicos monoméricos. Mais recentemente, os métodos de spray-drying foram complementados para polimerização de suspensões e emulsões de monômeros aquosos dispersos em solventes hidrofóbicos, como o tolueno, hexano ou hidrocarbonetos misturados. A água pode ser removida durante a polimerização como um azeotropo com hidrocarboneto, se desejado.

Polímeros vinílicos solúveis em água podem ser dissolvidos rapidamente em água pela dispersão inicial em emulsão de água e óleo e, em seguida é feita a adição de um surfactante para reversão de fases da emulsão.

## Taxa de polimerização, dependente do pH.

A taxa relativa de polimerização dos ácidos acrílico e metacrílico em soluções aquosas diluídas depende fortemente do pH. A taxa de polimerização é alta quando o pH é baixo mas cai a um mínimo em pH no intervalo de 6 -7, para ambos os monômeros. Ele então cresce novamente se o pH aumenta, com o máximo próximo a pH igual a 10, no caso do ácido acrílico, e igual a 12 no caso do ácido metacrílico. A taxa mínima com pH igual a 7 é menos pronunciada na presença de um nível alto de sais adicionados ou em altas concentrações de monômero.

A taxa mínima com pH entre 6 e 7 é resultado de uma redução na velocidade da taxa de propagação dos ânions. O aumento da taxa proporcional ao aumento do pH pode ser explicado pela redução da taxa de terminações por causa da repulsão coulombiana entre radicais aniónicos. Alternativamente, pode ser explicada como consequência da formação de radicais pares de íons terminais, que propagam a uma taxa comparável a dos ácidos livres.

## Copolimerização

Os ácidos acrílico e metacrílico são prontamente copolimerizados com muitos outros monômeros. Sua versatilidade provém da combinação de suas duplas ligações altamente reativas e sua miscibilidade com monômeros solúveis em água e solúveis em óleo. Para um dado par de monômeros,  $M_1$  e  $M_2$ , com taxas constantes para adição de uma unidade monomérica do tipo  $j$  em uma cadeia crescente com um grupo terminal do tipo  $i$ , expressada como  $k_{ij}$ , a razão de reatividades são definidas como  $r_i = k_{ii}/k_{ij}$ . Uma grande quantidade de razões de reatividades pode ser reduzida a um único conjunto de parâmetros  $Q_i$  e  $\varepsilon_i$  para cada monômero, através do uso de um monômero de referência (usualmente o estireno, com valores de  $Q = 1,00$  e  $\varepsilon = -0,80$ ) e as relações:

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \times e^{-\varepsilon_1(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}$$

$$r_1 r_2 = e^{-(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2}$$

Os parâmetros  $Q$  e  $\varepsilon$  são identificados com a interação entre o monômero e a cadeia crescente através de ressonância e efeitos polares, respectivamente.

Como pode ser antecipado pela dependência da taxa de polimerização do pH para os ácidos acrílico e metacrílico, o comportamento dos copolímeros também dependem do grau de ionização desses monômeros. Efetivamente, eles próprios apresentam um par monomérico (ionizado e não-ionizado) com valores diferentes de  $Q$  e  $\varepsilon$ . Entretanto, o comportamento dos ácidos acrílico e metacrílico na copolimerização não é bem descrito por um conjunto simples de parâmetros,  $Q$  e  $\varepsilon$ , derivado das razões de reatividade. A neutralização modifica tanto  $Q$  quanto o  $\varepsilon$ . Na realidade, o  $\varepsilon$  muda de valor positivo para negativo após a neutralização. Isto é razoável porque  $\varepsilon$  pode ser observado como uma medida da habilidade de doar elétrons da dupla ligação monomérica. A mudança de sinal então corresponde a transformação dos elétrons dos grupos carboxílicos em íons carboxilato doadores de elétrons.

Em adição aos sistemas monoméricos de copolimerização, os copolímeros podem também ser preparados por hidrólise parcial dos ésteres poliméricos acrílicos e metacrílicos, ou pelas amidas e nitrilas poliméricas. Também é possível a produção de copolímeros pela esterificação parcial dos homopolímeros dos ácidos acrílico e metacrílico.

## Propriedades dos Polímeros

### *Taticidade*

Os substitutos de unidades monoméricas adjacentes em uma cadeia polimérica podem ter a mesma orientação espacial ou orientação oposta, em relação ao restante da cadeia. Se todos os grupos substituintes têm a mesma orientação espacial em relação à cadeia principal, o polímero é dito isotático. Se a configuração alterna regularmente, o polímero é sindiotático. Caso a configuração varie aleatoriamente, o polímero é atático. Se os polímeros forem preparados por polimerização via radical livre, a tacticidade depende da própria estrutura do monômero, da temperatura na qual ocorre a polimerização e do solvente.

O poli (ácido metacrílico) pode ser convertido em poli(metacrilato de metila) pelo tratamento com o diazometano e sua taticidade pode ser determinada através de espectroscopia de ressonância nuclear magnética. Estas medições mostraram que a polimerização do ácido metacrílico em cadeias contendo carboxilatos de metila e etila, a 60°C, produz um polímero com cadeia 57% sindiotáctica. A polimerização a baixas temperaturas produz maior quantidade de polímeros sindiotáticos, da mesma forma que a polimerização em meios com alto pH.

O poli (ácido metacrílico) atático pode ser preparado pela hidrólise do poli (anidrido metacrílico) polimerizado a 40°C. O poli (ácido metacrílico) sindiotáctico e o poli (ácido acrílico) isotáctico foram preparados pela hidrólise de ésteres tendo as configurações apropriadas.

A taticidade e a cinética da polimerização têm sido estudadas como função do pH e da força iônica.

### ***Propriedades térmicas***

Quando aquecido até próximo de 200°C no vácuo, o poli (ácido metacrílico) começa a perder água com a formação de ligações de anidrido. Uma vez formadas, o polímero insolúvel é difícil de hidrolisar pelo tratamento com água, mas pode ser hidrolisado pelo tratamento com bases quentes. Aquecidos acima de temperaturas na faixa de 300 – 350°C, decompõe-se rapidamente em monômero, dióxido de carbono e hidrocarbonetos voláteis. No caso do poli (ácido acrílico), a desidratação para anidrido ocorre por volta de 250°C e a decomposição acelerada, perto de 400°C.

O poli (ácido acrílico) e o poli(ácido metacrílico) são sólidos não deformáveis que não podem ser moldados. Sua temperatura de transição vítreia  $T_g$  foi medida por volta de 106°C e 185°C, respectivamente. A temperatura de transição vítreia aumenta pela formação de grupos funcionais anidrido ou pela formação de sais. A incorporação de ligações cruzadas no poli (ácido acrílico) pelo uso de comonomômeros de acrilatos de alil aumenta a temperatura vítreia de 109°C até 150°C, quando utilizada uma fração molar de 0,36. A taxa de formação de anidridos pelo poli (ácido metacrílico) é cerca de 4 vezes maior para o polímero isotáctico que para o isômero atático. O arranjo isotáctico dos grupos carboxílicos próximos é mais favorável para a formação de anidridos cílicos.

## **ANÁLISES PARA CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS**

Existem muitas técnicas utilizadas para caracterizar polímeros, entre elas FTIR (espectroscopia de infravermelho), DSC (calorimetria diferencial de varredura), DMTA (análise térmica dinâmico-mecânica), MO (microscopia óptica), MEV (microscopia eletrônica de varredura), entre outras. A seguir, é feita uma breve apresentação das técnicas usadas para análise de polímeros realizadas neste trabalho.

### **Microscopia Óptica**

A microscopia óptica permite a análise de grandes áreas, além de ser de utilização simples, rápida e pouco dispendiosa. Dois tipos de microscópio óptico são utilizados na análise de materiais: de reflexão e de transmissão. O microscópio óptico de transmissão é bastante utilizado na análise de materiais cerâmicos e poliméricos, como por exemplo, no estudo e determinação da fração cristalizada em plásticos e vidros. Nos metais e semicondutores a penetração da luz, devido à sua interação com os elétrons de condução, é muito pequena. Nestes casos, usa-se exclusivamente o microscópio óptico de luz refletida. A resolução do microscópio óptico é determinada pelo comprimento de onda da luz visível (4000-8000 Å ).

O microscópio moderno é constituído de um conjunto de componentes que podem ser divididos em três grupos: o sistema mecânico, o sistema de iluminação e o sistema de magnificação. A estes três sistemas adiciona-se, na maioria dos casos, um sistema de documentação da imagem. Os componentes ópticos preenchem duas finalidades principais - iluminar o objeto e formar do mesmo uma imagem aumentada, para observação ou fotografia.

Apesar da sua simplicidade e versatilidade, o aumento máximo de MO é 1000X, o qual ainda é pequena para análise da morfologia de materiais poliméricos. Na maioria das vezes, utiliza-se o MEV para atingir este objetivo.

### **Microscopia Eletrônica de Varredura**

O MEV tem os seguintes principais atributos:

- Obtenção de imagens de superfícies polidas ou rugosas, com grande profundidade de campo e alta resolução.
- Fácil interpretação das imagens, com aparência tridimensional.
- Aquisição de sinal digital, possibilitando processamento dos sinais, e manipulação e processamento de imagens.

No MEV, os elétrons são acelerados na coluna através de duas ou três lentes eletromagnéticas por tensões de 1 a 30kV. Estas lentes obrigam um feixe de elétrons bastante colimado (50 a 200Å de diâmetro) a atingir a superfície da amostra. Bobinas de varredura obrigam o feixe a varrer a superfície da amostra na forma de uma varredura quadrada similar a uma tela de televisão. A corrente que passa pela bobina de varredura, sincronizada com as correspondentes bobinas de deflexão de um tubo de raios catódicos, produz uma imagem similar mas aumentada. Os elétrons emitidos atingem um coletor e a corrente resultante é amplificada e utilizada para modular o brilho do tubo de raios catódicos. Os tempos associados com a emissão e coleta dos elétrons, comparados com o tempo de varredura, são desprezíveis, havendo assim uma correspondência entre o elétron coletado de um ponto particular da amostra e o brilho de mesmo ponto na tela do tubo. O limite de resolução de um MEV é cerca de uma ordem de grandeza melhor do que o do microscópio óptico e um pouco mais que uma ordem de grandeza pior do que a do microscópio eletrônico de transmissão (MET).

Entretanto, o MEV distingue-se basicamente de MET pela maneira como é obtida imagem. O MET fornece “imagens diretas” – raios atravessam a amostra, passam por lentes, e formam uma imagem real em uma tela ou virtual em uma ocular. Enquanto isso, o MEV origina “imagens indiretas”, isto é, não existe um caminho ótico entre a amostra e a imagem, sendo os sistemas de geração e de visualização da imagem separados. A imagem no MEV é um mapeamento das interações que ocorrem entre elétrons e a superfície da amostra. Para tal, esta é varrida por um feixe colimado de elétrons (elétrons primários, EP), e com auxílio dos sinais secundários assim originados a intensidade de um tubo de raios catódicos é modulada, originando a imagem do objeto.

## Caracterização por FTIR

A análise FTIR (Fourier Transform InfraRed) é um método importante na caracterização dos materiais poliméricos.

Uma molécula pode sofrer vários tipos de excitação quando absorve energia proveniente de radiação eletromagnética. A excitação pode causar vários tipos de efeitos, como excitação eletrônica, excitação rotacional, mudança de spin nuclear, deformação de ligação, entre outros. Como cada tipo de excitação requer uma quantidade específica de energia, a absorção ocorrerá em regiões diferentes do espectro eletromagnético.

Quando uma molécula absorve radiação eletromagnética e é excitada de um estado de menor energia a um estado de maior energia, a freqüência de absorção é dada pela reação:

$$E = h\nu$$

onde E é a energia absorvida,  $\nu$  é a freqüência de radiação eletromagnética e h é a constante de Plank,  $6,624 \times 10^{-27}$  erg-s. Como a freqüência e o comprimento de onda da radiação absorvida são relacionados, a energia pode ser também expressa em termos de comprimento de onda:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

$$n = \frac{1}{\lambda}$$

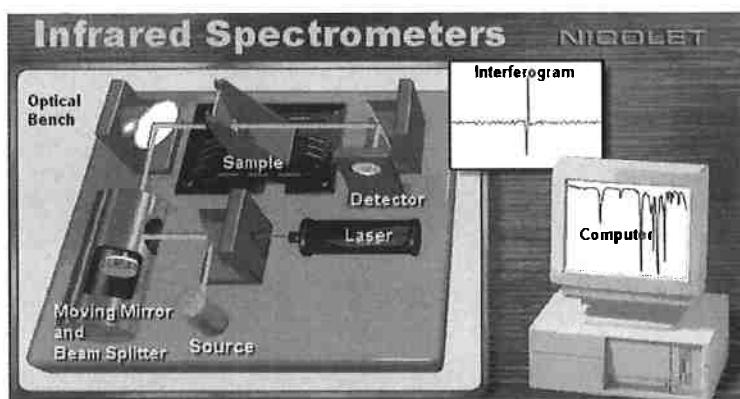
onde  $\lambda$  é o comprimento de onda e c é a velocidade da luz, correspondente a  $2,998 \times 10^{10}$  cm/s quando no vácuo. O número de onda, n, é definido como o inverso do comprimento de onda em centímetros e é normalmente usado em substituição ao comprimento de onda porque os valores numéricos são de magnitude conveniente para resolução das absorções observadas para a maioria dos compostos orgânicos no infravermelho médio.

Para cada tipo de excitação é necessária uma quantidade definida de energia. Esses fenômenos são quantizados. Assim uma radiação de freqüência determinada e característica é absorvida para uma determinada transição. A interpretação de um espectro de absorção é

baseada na associação da absorção de energia à presença de determinadas ligações na molécula.

A região do espectro eletromagnético correspondente ao infravermelho é dividida em 3 sub-regiões, o infravermelho próximo, o infravermelho médio e o infravermelho distante.

Na figura 7, tem-se um desenho esquemático de um espectrofotômetro. Pode se obter a intensidade de radiação que penetra a amostra a partir da intensidade do feixe de referencia, que é a mesma do feixe incidente. A diferença entre a intensidade do feixe de referencia e do feixe transmitido mede a quantidade de radiação absorvida. A freqüência da radiação sob exame é variada automaticamente pelo monocromador. No fotômetro são comparadas às intensidades relativas dos feixes transmitidos e de referencia e a percentagem obtida é lançada em gráfico como função do numero de onda.



**Figura. 8 – Esquema caracterização por espectroscopia de infravermelho**

Como cada átomo diferente tem diferentes massas e cada tipo de ligação tem diferentes forças de ligação, as combinações de massas atômicas e energias de ligação dão origem a sistemas que vibram a freqüências diferentes quando a molécula absorve energia eletromagnética. Os diferentes movimentos vibracionais dos átomos de uma molécula podem levar também à absorção em diferentes números de onda. Considere, por exemplo, a molécula da água. O movimento dos dois hidrogênios leva a um movimento simétrico, no qual os dois hidrogênios se afastam e se aproximam ao mesmo tempo, e um movimento assimétrico, no qual um dos hidrogênios se aproxima do oxigênio enquanto o outro se

afasta. Qualquer um desses movimentos requer absorção de diferentes quantidades de energia, o que leva à absorção em freqüências características do espectro no infravermelho.

A tabela abaixo mostra alguns grupos funcionais mais comuns na interpretação do FTIR.

**Tabela. 2 – Picos características na análise por FTIR**

Grupo Funcional	Característica Espectral
Metileno -CH <sub>2</sub> -	2925 e 2850cm <sup>-1</sup>
Metil – CH <sub>3</sub>	2962 e 2872 cm <sup>-1</sup>
Insaturada C=C	1640cm <sup>-1</sup>
Hidrocarbono aromático	3000 e 750cm <sup>-1</sup>
Hidroxila -OH	3400 ou 3600cm <sup>-1</sup>
Carbonila C=O	1650-1850cm <sup>-1</sup> , varia com o tipo de carbonila.(éster-1740cm <sup>-1</sup> , cetona-1720cm <sup>-1</sup> )
C-O	1300 e 1100cm <sup>-1</sup>
N-H	3460-3280cm <sup>-1</sup>
-NH <sub>2</sub> -	1650-1590cm <sup>-1</sup>
O=C-O	1150cm <sup>-1</sup>
C-halogênio	1050cm <sup>-1</sup> (C-F),<800cm <sup>-1</sup> (C-Cl),<700cm <sup>-1</sup> (C-Br)

## **PARTE EXPERIMENTAL**

### **Parte A – ácido metacrílico**

#### **Processo:**

- Purificação do monômero ácido metacrílico.
- Pesar as matérias primas em quantidade certa.
- Preparar a solução de hidróxido de sódio com água destilada.
- Preparar a solução de ácido metacrílico com água destilada.
- Misturar as soluções preparadas anteriormente juntamente com o iniciador e o agente reticulante, agitar bem até tornar uma solução homogênea.
- Colocar no banho a 88°C já preparado e deixar reagir por 30 minutos.
- Retirar o material após reação, filtrar e lavar com água destilada abundante.
- Secagem ao ar natural por três dias e logo aplicar a secagem a vácuo por um dia até que a água evapore totalmente.
- Pesar o material seco.
- Moagem no almofariz de ágata até reduzir os produtos a pó poliméricos finamente divididos.
- Caracterização dos póis utilizando FTIR.
- Cálculo de densidade usando o picnômetro.
- Teste de capacidade de absorção com a água destilada.
- Teste de capacidade de absorção com a água salina.

#### ***Purificação de monômeros***

A matéria prima a ser purificada é o ácido metacrílico 99% estabilizado da MERCK, portanto, contém o inibidor para evitar a polimerização prematura. Para uma melhora reação de polimerização, é preciso remover este inibidor. Existem vários métodos de purificação, a destilação ou por coluna de alumina. Porém nesse caso, optou-se pelo segundo método, pois via destilação pode causar grande perda de material devido à alta temperatura e à possibilidade de uma polimerização indesejada.

#### ***Processo***

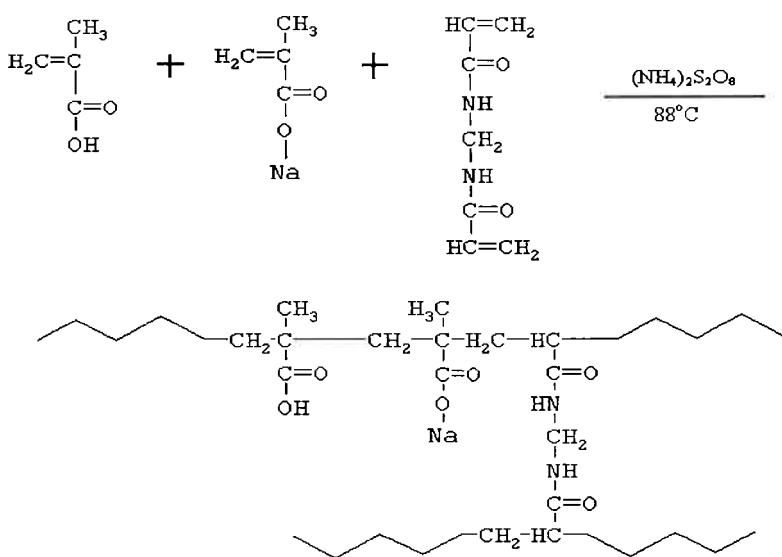
- Em uma seringa plástica de 20 ml (sem o embolo), coloca-se um pouco de algodão e preenche-se o restante com alumina básica ativada 96% da STREM CHEMICALS. A coluna de alumina deve ter no mínimo 3cm para obter uma purificação satisfatória. Esta seringa deve ser fixada em um suporte universal com garras.
- Colocar a quantidade a ser purificada em um béquer. Com a ajuda do bastão de vidro, descarregue-se o monômero cuidadosamente para dentro da seringa e é recolhido o líquido passante em um béquer posicionado embaixo da seringa.
- O ácido metacrílico purificado deve ser colocado em um tubo de reação (grande), vedado com tampa, enrolado por papel de alumínio para evitar qualquer tipo de ativação de polimerização. Ele é armazenado sob refrigeração a  $-8^{\circ}\text{C}$ .

### Polimerização

Nesta polimerização consistem foram utilizados os seguintes reagentes:

- Monômero de ácido metacrílico purificado. ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ )
- Iniciador de persulfato de amônia 98% da SYNTH. ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ )
- Hidróxido de sódio 97% da SYNTH. ( $\text{NaOH}$ )
- Agente reticulante  $\text{N},\text{N}'$ -metileno-bis-acrilamida 98+% da SIGMA. ( $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ )
- Água destilada.

Todas reagentes são solúveis na água, e o esquema de reações é apresentado a seguir:



**Figura. 9 - Esquema da copolimerização da parte A**

Foram preparadas sete amostras, segue-se a quantidade mostrada na tabela abaixo:

**Tabela 3 - Os reagentes da parte A**

amostra	NaOH (g)	Ácido metacrílico (ml)	Agente reticulante (g)	Iniciador (g)	Solvente – água (ml)
1	0,4197	0,17	0,2470	0,1840	5
2	0,4330	1,7	0,1262	0,1837	5
3	0,4323	1,7	0,1965	0,1864	5
4	0,3992	1,7	0,2475	0,1847	5
5	0,4164	1,7	0,2990	0,1795	5
6	0,4048	1,7	0,3729	0,1831	5
7	0,4214	1,7	0,4899	0,1833	5

#### ***Cálculo de densidade***

A densidade é uma característica importante de qualquer material, principalmente nesse polímero superabsorvente, pois a porosidade tem uma grande influência na sua capacidade de absorção. Conforme as referências, é necessário conhecer a densidade do produto para uma análise baseada na análise da correlação entre estes dois parâmetros.

Existem vários modos de calcular a densidade, método do picnômetro, método hidrostático e método por suspensão ou flotação. Entre eles, o mais simples e mais fácil é o método do picnômetro. Como o material tem uma interação grande com a água, foram testados vários meios até achar um solvente mais adequado, a acetona.

Os dados necessários para este cálculo são apresentados abaixo:

- Massa do picnômetro: 31,8849g
- Densidade da acetona: 0,7889g/ml

Os resultados são mostrados na Tabela 4.

**Tabela 4 - medidas para calcular a densidade**

amostra	1	2	3	4	5	6	7
Picnômetro cheio de solvente sem os pós	-	55,3555	55,3184	55,3285	55,3378	55,3572	55,3564
Picnômetro cheio de solvente com os pós	-	55,4868	55,4638	55,4866	55,4875	55,5235	55,5087
Massa dos pós	-	0,3025	0,3011	0,2997	0,3004	0,3012	0,3022

Para a primeira amostra, tem-se muito pouco produto e, a quantidade foi insuficiente para fazer o cálculo de densidade.

### ***Moagem***

Os produtos finais após secagem têm uma aparência de gel cristalizado, transparente e levemente amarelado. Para uma melhora caracterização e reprodutibilidade no teste de absorção, é preciso fazer a moagem. Esse procedimento é feito com no almofariz de ágata para que haja menos contaminação possível. Os “cristais” são bastante duros devido à sua característica de material acrílico.

### ***Preparação da amostra para a caracterização por FTIR***

Os materiais são moídos até obtenção de pó muito fino, e em seguida, uma pequena quantidade (~1-2%) é misturada com o KBr (brometo de potássio) e moída novamente para prensar com 1,5 tonelada.força. Após essa prensagem, a mistura em pó assume um formato de pastilha semitransparente (solução sólida) e é colocada no porta-amostra do espectrofotômetro para obtenção do espectro de infravermelho.

### ***Teste de Absorção***

As amostras foram separadas em quantidades iguais em bêqueres pequenos. A água destilada é colocada na pipeta graduada e fixada no suporte universal. A água é gotejada vagarosamente em cada bêquer até observação de absorção total. O tempo de espera por essa completa absorção e ocorrência de saturação é de 3 horas.

O mesmo procedimento é repetido com a água salina a 5%.

## **Parte B – Metacrilato de Metila**

### **Processo:**

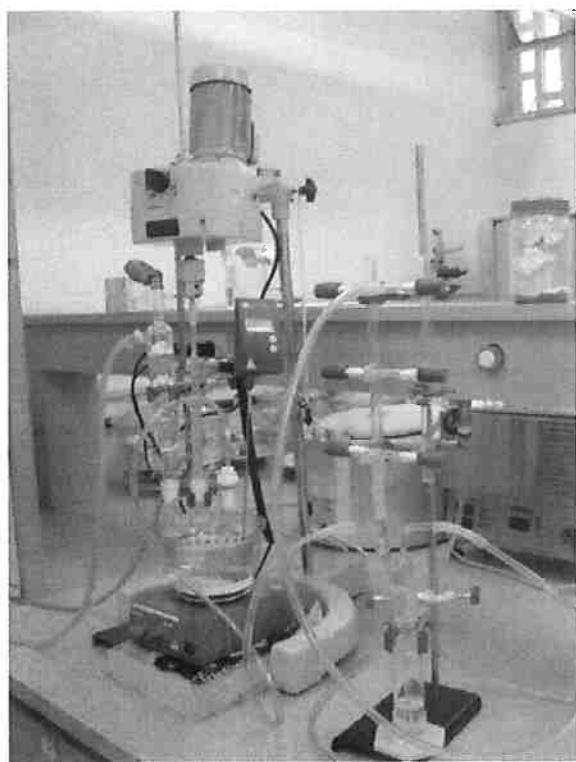
- Purificação do monômero.
- Montar o reator para a polimerização
- Pesar os reagentes em quantidade certa.
- Adicionar os reagentes no reator e começar a polimerização num banho de óleo de silicone a aproximadamente 70°C.
- Retirar o produto formado, lavar e filtrar.
- Secagem ao ar livre, seguida de secagem a vácuo.
- Pesar o material seco e calcular o rendimento.
- Caracterização por FTIR, MO e MEV.
- Montar o reator para hidrólise.
- A reação de hidrólise foi realizada com a água e com o solvente metil-etyl acetona.
- Filtrar e lavar o produto formado.
- Secagem ao ar livre e secagem ao vácuo.
- Caracterização por FTIR e MEV.
- Teste de absorção com água destilada.

### ***Purificação***

O procedimento é idêntico ao descrito no item purificação na parte A.

### ***Montagem do Reator***

O reator é formado por um balão de três bocas imerso no banho de óleo de silicone. No banho, há um detector de temperaturas ligado ao aquecedor, o controle de temperatura é feito automaticamente por ele. Numa boca lateral, é introduzido o gás inerte de nitrogênio para manter a atmosfera inerte da reação dentro do balão. Outra boca lateral é conectada a um condensador para evitar a saída dos vapores gerados pelo aquecimento, e no topo desse condensador, uma bexiga foi acoplada para controlar o fluxo de nitrogênio. Na boca central, é colocado um agitador mecânico ligado a uma hélice de teflon. A Figura 10 apresenta o reator montado para as experiências.



**Figura. 10 - Montagem do reator.**

### **Polimerização**

A polimerização em emulsão foi mantida a 75°C durante duas horas com uma velocidade de rotação de 300rpm. Os reagentes são:

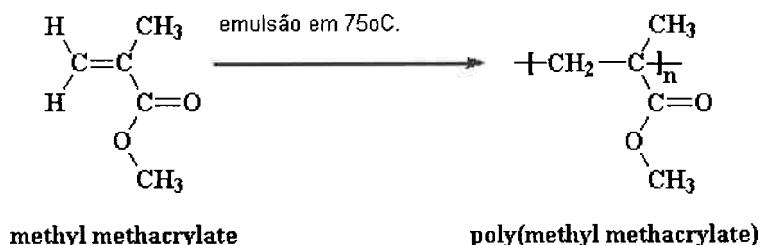
- Monômeros purificados de MMA. ( $C_5O_2H_8$ )
- Iniciador persulfato de sódio. ( $Na_2S_2O_8$ )
- Agente reticulante N,N'-metileno-bis-acrilamida 98+% da SIGMA. ( $C_7H_{10}N_2O_2$ )
- Água destilada.

A quantidade de cada reagente é apresentada na Tabela 5.

**Tabela. 5 – Reagentes para polimerização de MMA na parte B**

Reagente	Monômero	Iniciador	Agente reticulante	água
Quantidade	7,5g	0,2384g	0,3747g	175 ml

A quantidade de agente reticulante adotada foi de 5% em peso em relação ao monômero metacrilato de metila.



**Figura. 11 – Esquema de polimerização de PMMA**

***Lavagem, Filtração e Secagem.***

O material retirado do reator é depositado sobre um papel de filtro num funil de Buchner. Esse filtro está conectado a um Kitasato de 1000ml com a ajuda de rolhas de borrachas para uma melhora vedação, enquanto o frasco está ligado a uma trompa d'água para obtenção de pressão reduzida. O esquema todo é fixado no suporte universal (Figura 12).



**Figura. 12 - Esquema de filtração e lavagem.**

O produto é lavado com água destilada abundante, repetidas vezes, até a obtenção de um pó branco compacto. Esse pó obtido foi seco ao ar livre e em seguida seco em estufa a vácuo numa temperatura de 60°C por 8 horas. O produto final não precisou da moagem no almofariz de ágata, pois o pó finamente dividido se desprende facilmente ao ser misturado com o bastão de vidro.

#### *Preparação das amostras para a caracterização por FTIR, MO e MEV.*

Para caracterização por FTIR, a amostra seguiu uma preparação já citada anteriormente na parte A.

Para MO, cada amostra foi dispersa na água e em seguida, uma gota foi gotejada sobre uma lâmina de vidro. Uma lamínula é colocada sobre a amostra e a água em excesso foi enxugada com papel de filtro. Essa amostra foi analisada com diferentes graus de ampliações.

Para a análise por MEV, é preciso uma preparação mais detalhada do que as anteriores. Por ter um aumento bem maior, exige-se maior dispersão das partículas. Para isso, o pó fino, porém numa quantidade bem pequena, é disperso em água destilada. O suporte de amostra é feito de aço inox e por cima, é colada uma fita adesiva semicondutora a base de carbono. Uma gota é colocada sobre essa fita de carbono e é deixada por 15 minutos para que as partículas caiam sob a influência da gravidade e, fiquem aderidas a fita de carbono. A água em excesso é enxugada com um pedaço de papel filtro e a amostra é seca ao ar livre. Terminado esse procedimento, a amostra é coberta por uma pequena quantidade de ouro atendendo o requisito de condutividade elétrica necessária para a análise por MEV.

#### *Montagem do esquema para hidrólise*

O conjunto de equipamentos montados para hidrólise contem o agitador mecânico, Becker com os pós e o solvente, o controlador de temperatura e o aquecedor. Alguns componentes são fixados no suporte universal para dar uma maior estabilidade. O agitador e a temperatura relativamente alta oferecem uma melhor condição da reação. Porém, em

muitos processos industriais, também é aplicada uma grande pressão para acelerar o processo.

O hidróxido de sódio é introduzido no sistema com 20% de excesso para substituir o grupo metila do PMMA durante a reação de hidrólise, assim, formando o poli(metacrilato de sódio).

As outras etapas do procedimento dessa parte B da experiência são iguais à da parte A, como a lavagem, filtração e secagem; a preparação das amostras para caracterização por FTIR e MEV etc.

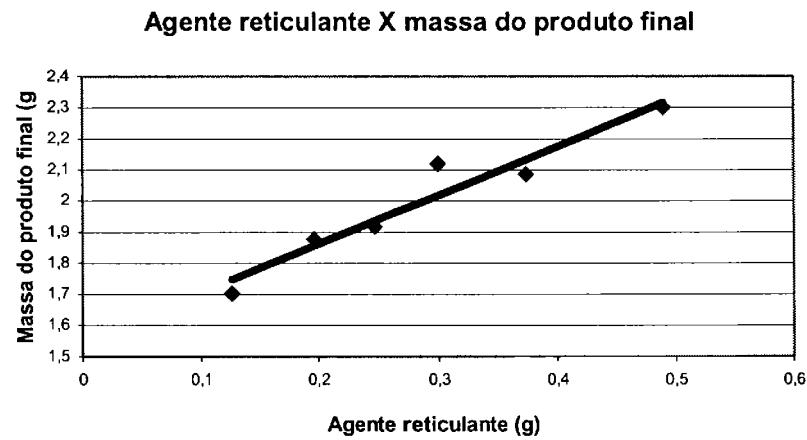
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Parte A – poli (ácido metacrílico) (PMAA)

Foram feitas sete amostras variando apenas a quantidade de agente reticulante, mantendo todos os outros componentes da mistura reacional constantes. Após a secagem e moagem, obteve-se a massa de cada uma delas. A primeira amostra deve ser descartada, pois teve um erro experimental grande, a quantidade de o reagente, ácido metacrílico, é bem menor que os demais. Como se tem a densidade do ácido da literatura (1,015g/ml), e supondo que a secagem teve uma eliminação total de umidade, pode-se calcular o rendimento de cada uma. Os dados obtidos são mostrados na Tabela 6 e no gráfico na Figura 13.

**Tabela. 6 – resultado da polimerização da parte A**

Amostra	1	2	3	4	5	6	7
Qt.Agente reticulante	0,2470g	0,1262g	0,1965g	0,2475g	0,2990g	0,3729g	0,4899g
Massa	0,2602g	1,7016g	1,8782g	1,9172g	2,1202g	2,0876g	2,3017g
Rendimento	25,55%	70,38%	75,43%	76,50%	82,5%	79,21%	83,11%



**Figura. 13 – Gráfico da influência do agente reticulante no rendimento**

Pode-se dizer que o valor de rendimento varia de 70-80% o qual é um dado bastante satisfatório. E aparentemente existe um aumento do rendimento em função do agente reticulante, o que pode ser explicado pela redução de fração solúvel em água correspondente ao poli(metacrilato de sódio) e ao poli(ácido metacrílico) lineares.

### Cálculo de densidade

Para a determinação de densidade utilizando uma solvente não a água, é aplicada a fórmula geral a seguir:

$$\rho_p = m \cdot \rho_s / m - (A - B)$$

Onde:  $m$  = massa de polímero;

$A$  = picnômetro cheio de solvente com o polímero contido;

$B$  = picnômetro apenas cheio de solvente não contido o polímero;

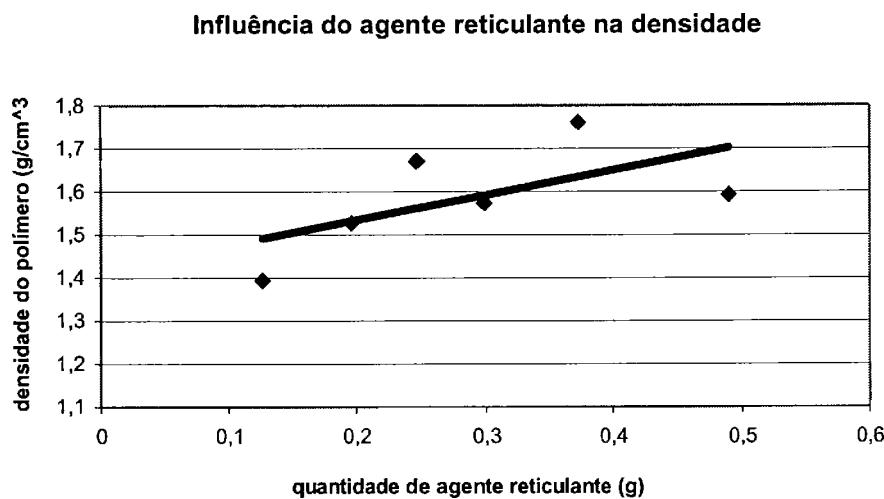
$\rho_s$  = densidade do solvente, no caso de acetona, 0,7889g/ml

$\rho_p$  = densidade do polímero.

Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 7, e os dados estão representados graficamente na Figura 14.

**Tabela. 7 - Resultado das densidades**

Amostra	1	2	3	4	5	6	7
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	-	1,394	1,526	1,670	1,573	1,761	1,592



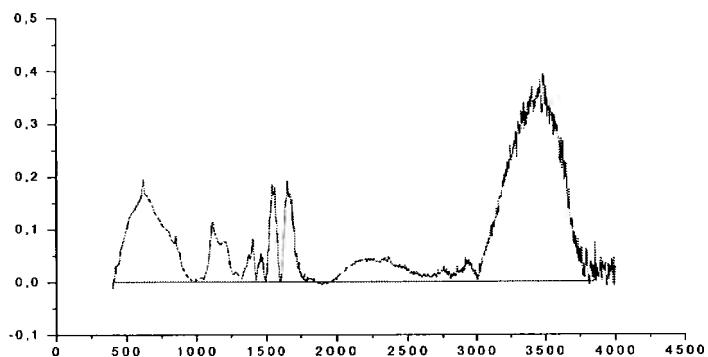
**Figura. 14 - Gráfico da influência do agente reticulante na densidade**

Observa-se que a densidade do polímero aumenta com a adição de agente reticulante. Isso é devido à redução dos espaços vazios existentes no polímero. Com uma pequena quantidade de agente reticulante, o polímero tende a ficar menos reticulado, acaba criando mais poros na sua estrutura sólida. Caso contrário, o polímero apresenta com uma maior reticulação, e torna-se mais compacto. Essas características também se refletem na sua capacidade de absorção de água.

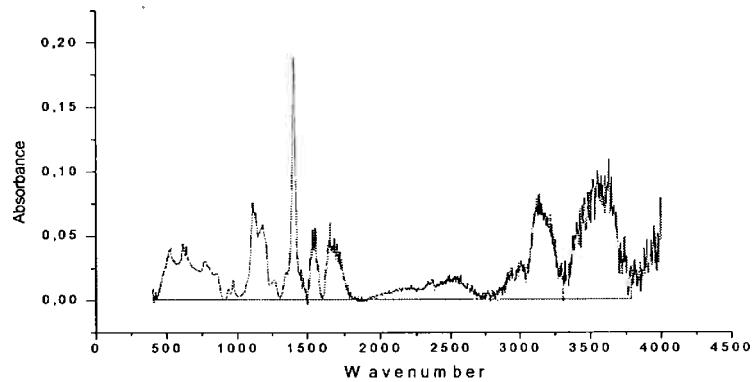
Mesmo descartando o primeiro ponto, existe ainda uma grande oscilação entre os valores de densidade. Ela pode ser causada por vários motivos, como o solvente é muito volátil, qualquer tempo de demora pode trazer uma diminuição considerável nos valores de massas.

### Caracterização por FTIR

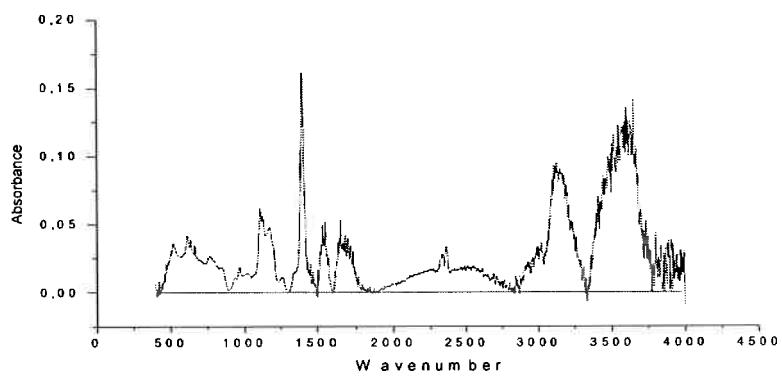
A caracterização da estrutura química dos polímeros por espectrometria no infravermelho forneceu os espectros mostrados nas Figuras 15 –21.



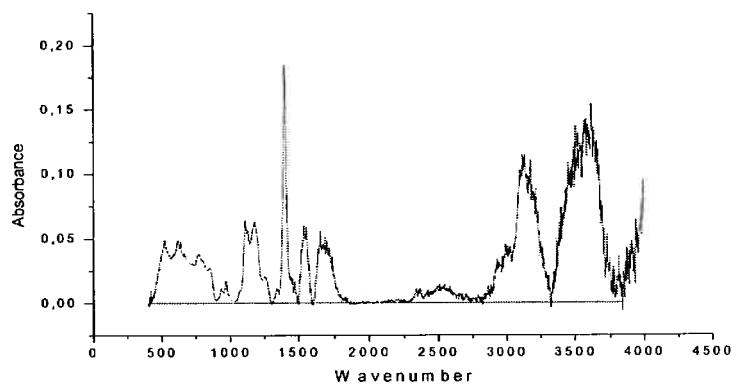
**Figura. 15 - Amostra 1**



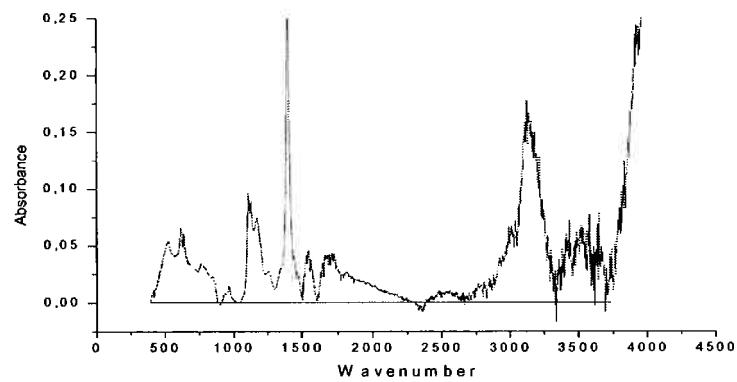
**Figura. 16 - Amostra 2**



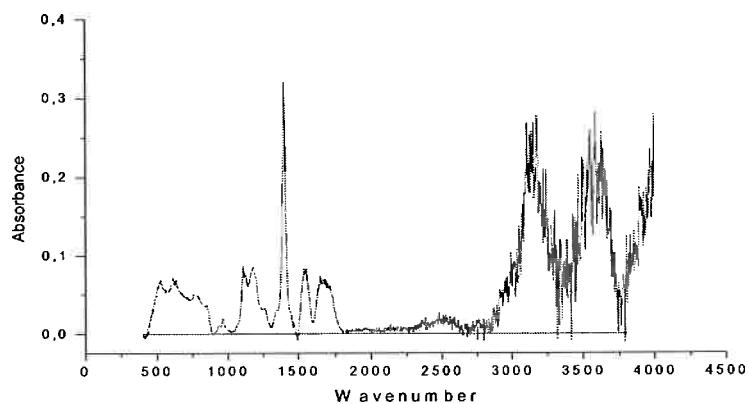
**Figura. 17 - Amostra 3**



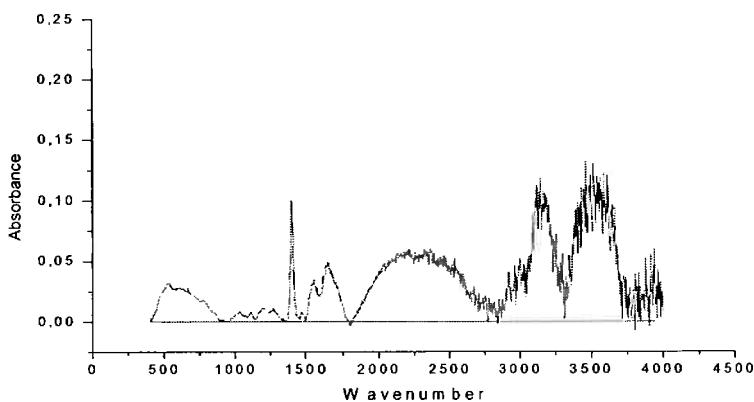
**Figura. 18 - Amostra 4**



**Figura. 19 - Amostra 5**



**Figura. 20 - Amostra 6**



**Figura. 21 - Amostra 7**

Comparando os gráficos de espectroscopia de infravermelho, é simples a identificação dos picos e bandas característicos do polímero em estudo, correspondentes às deformações por estiramento, conforme abaixo listados:

- Carbonila de amida (ligada ao NH (C=O)) →  $1650\text{cm}^{-1}$
- Carboxilato ( $\text{O}^-$  C=O) →  $1550\text{cm}^{-1}$
- hidroxila (O-H) →  $3400\text{cm}^{-1}$
- (-NH-) →  $3460 - 3280\text{cm}^{-1}$
- grupo metila (-CH<sub>3</sub>-) →  $2800 - 2900\text{cm}^{-1}$

## Teste de Absorção

### Água destilada

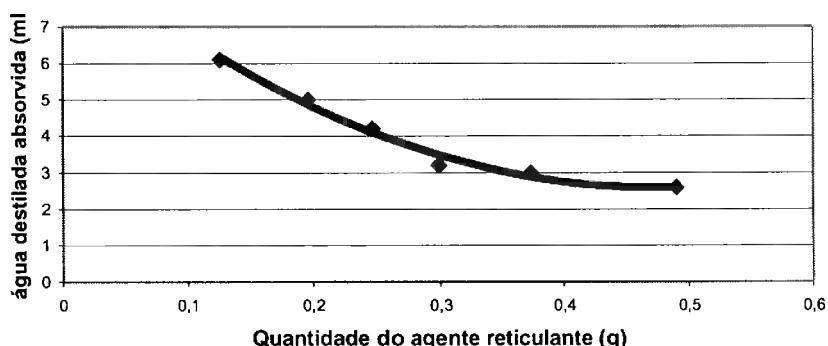
0,5g de cada amostra de polímero foi colocado num Becker pequeno e a água destilada foi gotejada vagarosamente dentro dele até uma total absorção. O tempo de espera é de aproximadamente 3 horas. Obtiveram-se os dados a seguir:

**Tabela. 8 – resultado do teste de absorção com água destilada**

Amostra	1	2	3	4	5	6	7
Absorção (ml)	-	6,1	5,0	4,2	3,2	3,0	2,6
Absorção (%)	-	1220%	1000%	840%	640%	600%	520%

Percebe-se facilmente que a capacidade de absorção varia inversamente com a quantidade adicionada de agente reticulante. Isso pode ser explicado novamente por grau de reticulação do polímero já citado no item de *cálculo de densidades*. Quanto menos reticulado, porém até um certo limite, o polímero tem aspecto microscopicamente poroso, assim, a água penetra nos vazios e enchendo-o. Se o polímero for muito reticulado, esses poros se tornam menor e menos “elástico”, não permitindo que uma grande quantidade de água seja absorvida.

### Influência do grau de reticulação na capacidade de absorção



**Figura. 22 – Gráfico da influência do agente reticulante na absorção**

Todas as soluções apresentaram um valor de pH neutro, aproximadamente entre 6 e 6,5. A importância desse fator se demonstra na fabricação de produtos higiênicos, sendo pH neutro, o produto não seria prejudicial à pele dos usuários.

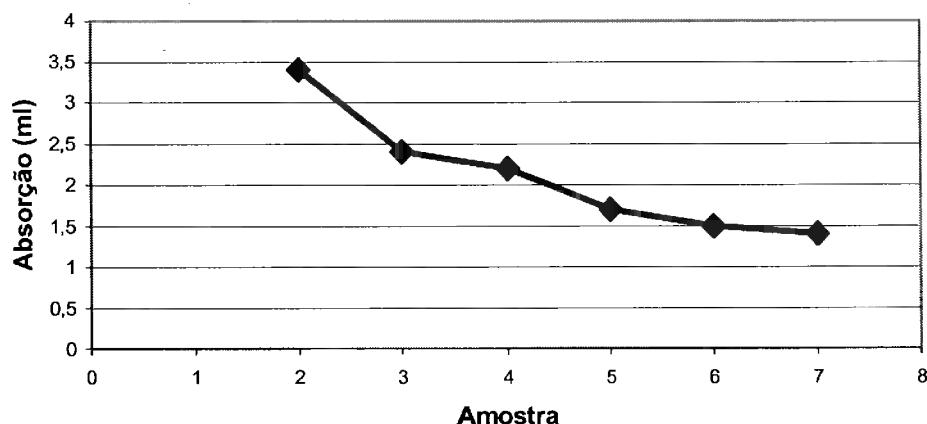
### **Água salina (5%)**

O experimento também foi feito com 0,5g de polímero de cada amostra. Com adição de íons, a capacidade de absorção decai gradualmente. A escolha de 5% de concentração de NaCl, pois dificilmente a urina humana pode conter mais sal do que esse patamar. A experiência feita na temperatura ambiente de aproximadamente 25ºC. Percebe-se que a quantidade absorvida de água salina é bem inferior ao do teste com a água destilada, houve a redução em torno de 45 a 55%.

**Tabela. 9 – resultado do teste de absorção com água salina de concentração 5%**

Amostra	1	2	3	4	5	6	7
Absorção (mls)	-	3,4	2,4	2,2	1,7	1,5	1,4
Absorção (%)	-	680%	480%	440%	340%	300%	280%

**Influência dos íons na capacidade de absorção**



**Figura. 23 – Gráfico da influência dos íons na absorção**

## Parte B – Poli(metacrilato de metila) (PMMA)

A polimerização ocorreu no reator mostrado anteriormente na parte experimental. O sistema tem uma aparência transparente no início da reação e depois de 30 minutos tornou-se um fluido esbranquiçado, e continuou com esta aparência até o final da reação como mostra as fotos a seguir:

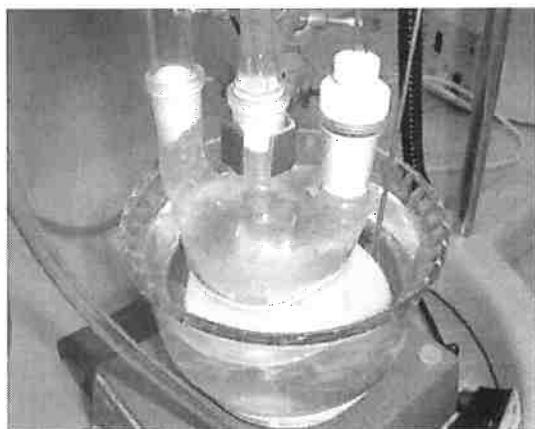


Figura. 24 – Mistura no início da reação

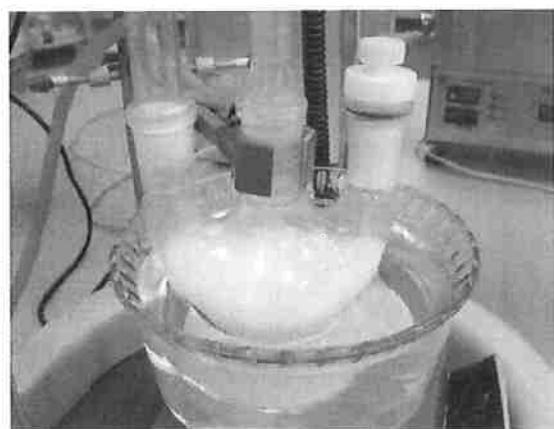


Figura. 25 – Mistura após meia hora

Ao terminar a reação depois de duas horas, o produto foi retirado do reator e filtrado, lavado com água destilada e em seguida foi seco ao ar livre e em estufa a vácuo. Passando por todo esse procedimento, obteve-se pós finamente divididos e brancos constituídos por poli(metacrilato de metila) (PMMA) reticulado. O rendimento é calculado pela fórmula a seguir:

$$\text{(Produto/Reagente).100\%}$$

O produto final tem a massa de 6,7074g e total de reagentes foi o sistema de monômero + iniciador + agente reticulante = 8,1131g.

O rendimento é:  $(6,7074/8,1131).100\% = 82,67\%$

Com este rendimento, pode-se concluir que a polimerização foi bem sucedida.

### Caracterização por MO e MEV

Foi feita primeira a caracterização por microscopia óptica com aumento de 100X e 200X. Os agregados de partículas apresentaram formatos irregulares e de tamanhos diferentes.

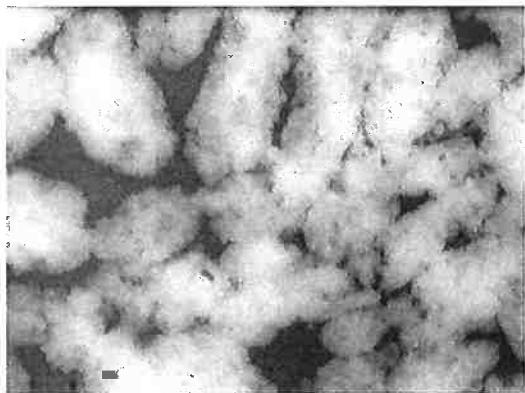


Figura. 26 - 100X de aumento

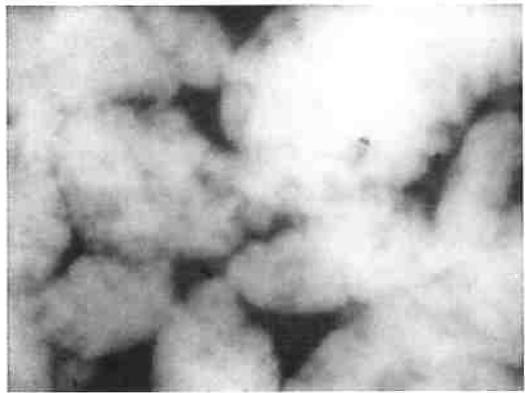


Figura. 27 - 200X de aumento

Como os resultados do microscópio óptico foram limitados pelo poder de resolução da luz visível, constatou-se a necessidade de maior grau de ampliação para observar a morfologia do polímero. Foi aplicado então a microscopia eletrônica de varredura. Através desta técnica, forma obtidas imagens mais nítidas e com aumentos maiores. Comparando as imagens do MO e do MEV, percebe-se que cada “partícula” da imagem do MO na verdade é um conjunto de agregação de partículas bem pequenas do PMMA, estando o tamanho das partículas individuais na faixa de 0,1-0,3 $\mu$ , aproximadamente.

As fotos da MEV são de dois aumentos diferentes: 6500X e 28800X.

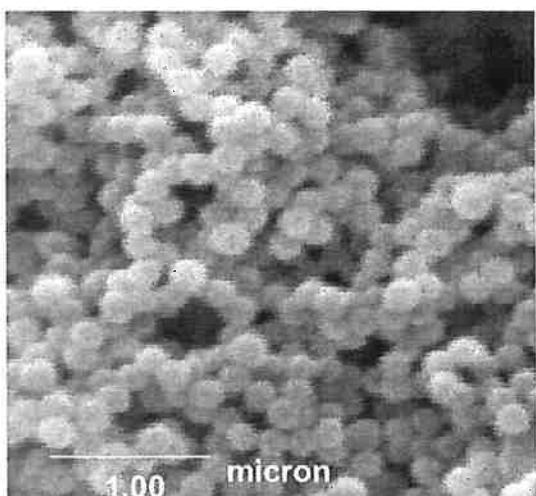


Figura. 28 – 28800X de aumento

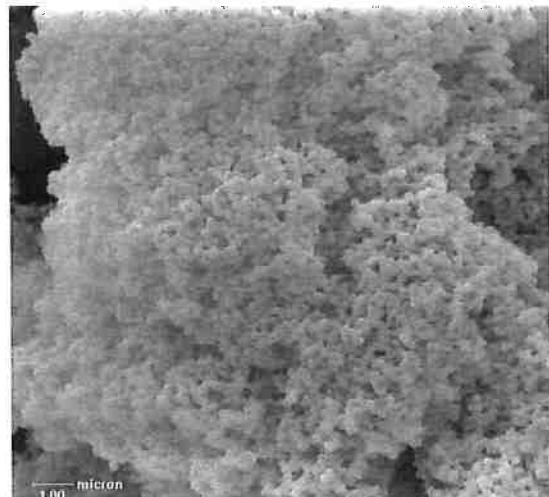
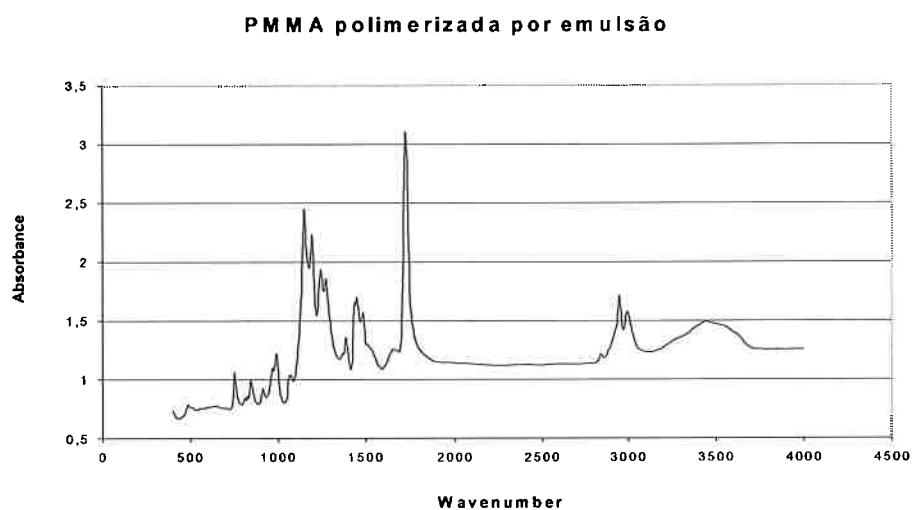


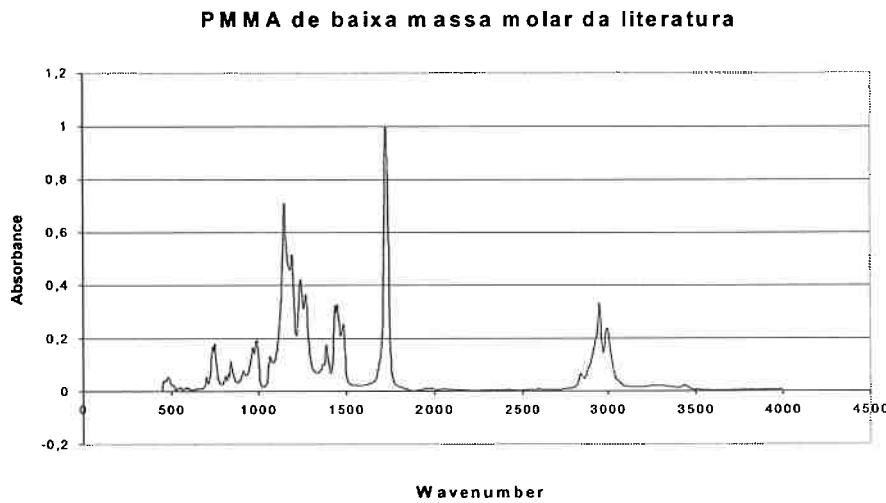
Figura. 29 – 6500 X de aumento

## Resultados da Caracterização por FTIR

O espectro obtido para o produto polimerizado após purificação é mostrado na Figura 30 e comparado a espectro padrão da literatura (Figura 31).



**Figura. 30 – Gráfico da caracterização por FTIR**



**Figura. 31 – Espectro FTIR do PMMA da literatura**

Baseado nesses dois gráficos de espectroscopia de infravermelho observou-se que o produto obtido por polimerização em emulsão tem as mesmas características do espectro de um PMMA de baixo peso molecular. Eles têm em comum os picos característicos de carbonila ( $C=O$ ) por volta de  $1700\text{cm}^{-1}$ ; ligação  $O=C-O$  o qual tem a banda de estiramento em  $1150\text{cm}^{-1}$ ; o grupo funcional metila que se apresenta perto dos  $2900\text{cm}^{-1}$ . Porém, existe uma pequena diferença notável entre os dois, como no primeiro, mostra-se um pico suave estendendo de  $2800$  a  $3200\text{cm}^{-1}$ , esse pico representa a umidade da amostra, tanto que pode ser do próprio KBr ou água contida no PMMA. A presença do agente reticulante também é mostrado no gráfico, a ligação característica dele  $C=O(-NH)$  aparece no pico a  $1650\text{cm}^{-1}$  e que não é presenciado no gráfico da literatura.

A polimerização em emulsão produz polímeros de maior massa molar em relação a polimerização em massa, sendo que para estes sistemas o comprimento cinético da cadeia é inversamente proporcional à concentração de iniciador e diretamente proporcional a concentração micelar, e ainda com a adição do agente reticulante, a cadeia formada é reticulada e o polímero é insolúvel.

### **Resultado da Hidrólise do poli(metacrilato de metila)**

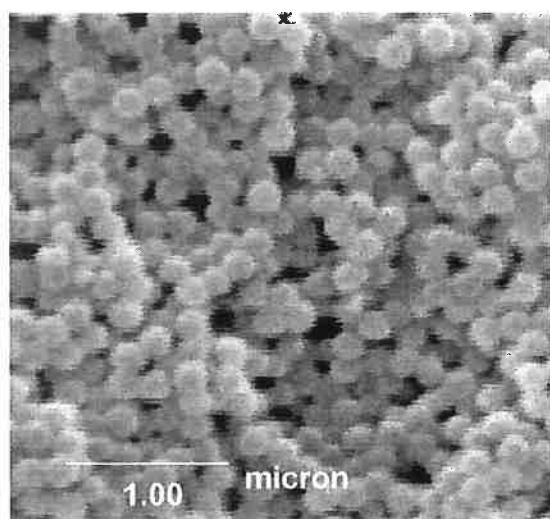
Na primeira etapa foi feita a hidrólise em meio aquoso, porém não teve muito sucesso durante um tempo bastante prolongado. Logo em seguida, foi feita uma tentativa utilizando o solvente metil-etyl acetona como meio reacional. A escolha desse solvente é porque ele tem um ponto de ebulição mais alto do que outros solventes do PMMA, como o da acetona que evapora com muita facilidade mesmo estando a temperatura ambiente. A temperatura da reação de hidrolise foi mantida a aproximadamente  $65^\circ\text{C}$  que é abaixo do ponto de ebulição do solvente( $79^\circ\text{C}$ ). A agitação mecânica também foi acionada para acelerar o processo e garantir uma melhor homogeneidade. A sua velocidade foi fixada em 200rpm. O processo foi contínuo e durou praticamente três dias. A massa branca originalmente tornou-se um pouco amarelada juntamente com o solvente e assumiu o formato de pequenas esferas no estado final seco. Porém o pH do sistema continuou a ser fortemente básico, sem grandes alterações desde o início, variando em torno de 9. Isso significa que pouco material foi hidrolisado, pois não houve uma quantidade razoável de consumo de NaOH. Isso também foi verificado com o estado não inchado do material após

hidrólise. Foi colocada uma pequena quantidade desse material dispersa em água, e não foi observado o fenômeno de inchamento evidente, o pó apenas se dispersou no meio aquoso e com o tempo, se precipitaram.

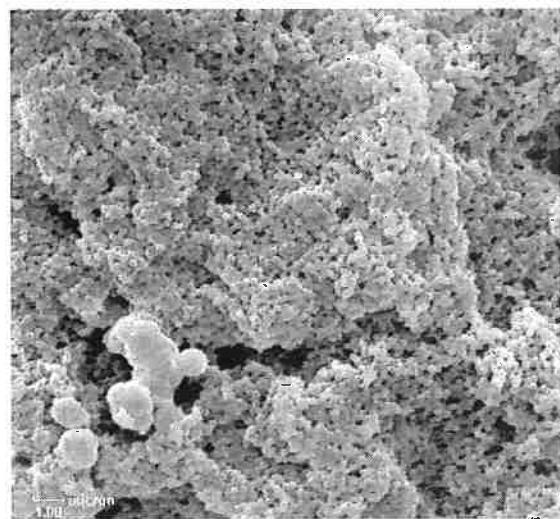
Para uma melhor análise desse material após a reação de hidrólise, foram tiradas fotos de MEV e espectros de infravermelho.

#### *Caracterização por MEV*

As fotos da MEV têm aumento de 6060X e 28800X.



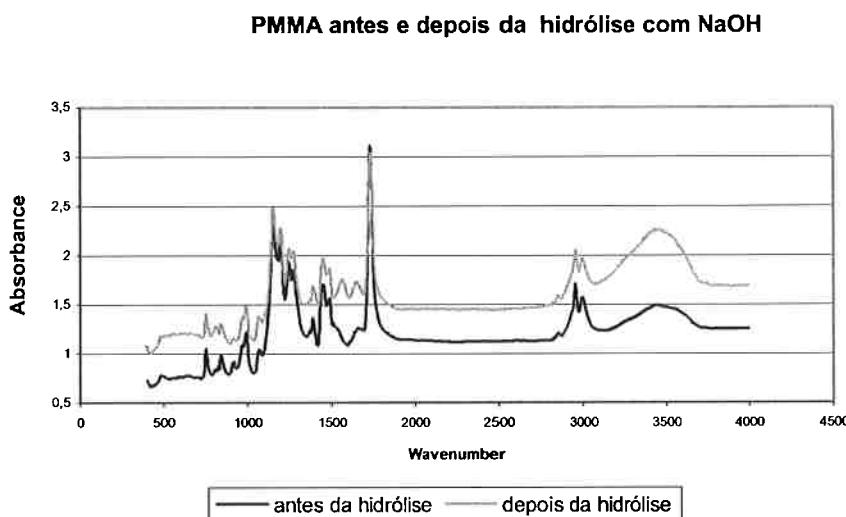
**Figura. 32 – 28800X de aumento**



**Figura. 33 - 6060X de aumento**

Nas Figuras 32-33, observa-se que não houve uma alteração muito evidente comparando com as fotos tiradas antes da hidrólise. Em baixa ampliação, percebe-se que a superfície das aglomerações tornou-se mais irregulares. Porém, as partículas apresentam-se com os mesmos tamanhos de partícula, anteriormente observados.

### *Resultado por Caracterização por FTIR*



**Figura. 34 – Comparação dos resultados do FTIR antes e depois da hidrólise**

Baseada na comparação das duas curvas, na Figura 34, fundamentalmente, não houve grandes diferenças. Porém a curva após a hidrólise, apresenta por volta de  $3500\text{cm}^{-1}$  uma maior banda referente a ligação O-H de água, em comparação com a amostra antes da hidrólise; e uma pequena banda a  $1540\text{ cm}^{-1}$  correspondente a deformação assimétrica do carboxilato pôde ser observado devido ao efeito da reação de hidrólise. O restante manteve o estado original antes da hidrólise.

## CONCLUSÕES

Na parte A do trabalho de formatura, o resultado foi razoavelmente satisfatório, comprovando a capacidade de absorção do material obtido, e foi verificado o efeito do agente reticulante nessa capacidade. Quanto menor a quantidade de agente reticulante, o material torna-se mais poroso, a água penetra e fica retida na matriz com mais facilidade, consequentemente, promove uma maior absorção. Porém, os dados não demonstraram o excelente e surpreendente poder de absorção que consta nas referências, que chega a atingir até 800 vezes. Uma das razões é creditada à matéria prima usada que foi o ácido metacrílico e não o ácido acrílico, a diferença entre os dois é um grupo metila a mais pendente na cadeia principal, esse grupo afeta diretamente a interação com a água, interferindo na hidrolise da ligação hidroxila do ácido, assim, diminuindo a taxa de conversão e finalmente, reduzindo a absorção de água. Também foi comprovado que os íons de sal diminuem consideravelmente a capacidade de absorção do material.

Na parte B do experimento, o processo de polimerização em emulsão de PMMA foi bem sucedido, os dados mostram o excelente resultado na morfologia do material. Porém, na parte da hidrólise, o produto obtido não pode ser considerado um bom ionômero. Porque o polímero em pó obtido não apresentou altas absorções de água como inicialmente planejado. A reação de hidrólise só afetou as partículas superficialmente, com formação de material hidrolisado apenas na superfície. O resultado não satisfatório pode ser explicado pela dificuldade da hidrólise do grupo metila do PMMA e que poderia ser resolvido possivelmente por uma aplicação de alta pressão durante a hidrólise, ou pela preparação de partículas poliméricas de poli(metacrilato de metila) com maior porosidade e acessibilidade dos grupos éster pelo hidróxido.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] **“Kinetics of emulsifier-free emulsion polymerization of methyl methacrylate”** Tanrisever T, Okay O, Sonmezoglu IC; JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE 61 (3)
- [2] **“Emulsion polymerization of methyl-methacrylate in concentrations of emulsifiers below their cmcs – polymerization rate, particle-size, and particle-size distribution”** YU ZZ, LI BG, CAI MJ, LI BF, CAO K; JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE 55(8)
- [3] **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering.** Herman Francis Mark, Bikals, Overberger, Menges; A Wiley – Interscience Publication; John Wiley & Sons
- [4] **Absorbent Polymer Technology.** Lisa Brannon – Peppas, Ronald S. Hanland; Ed. Elsevier
- [5] **Infrared Spectroscopy of Polymer Blends, Composites and Surfaces.** Andrew Garton; Hanser Publishers
- [6] **Técnicas de Análise Microestrutural.** Angelo Fernando Padilha e Francisco Ambrozio Filho; Ed. Hemus
- [7] **Microscopia dos Materiais,** Walter.A Mannheimer, P.F.Schmidt, G.F.Vander Voort, D.B.Williams; Ed.e-papers.
- [8] **“Water Superabsorbents Based on Copolymers of Acrylamide with Sodium Acrylate”,** L. P. Krul, E. I. Nareiko, Yu. I. Matusevich, L. B. Yakimtsova, V. Matusevich, W. Seeber; Polymer Bulletin 45, (2000)
- [9] **“Synthesis and Water Absorbency of Crosslinked Superabsorbent Polymers”,** K.Mohana Raju, M.Padmanabha Raju, Y. Murali Mohan; JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE 85(8)
- [10] **“Superabsorbent Polymeric Materials. I. Swelling Behaviors of Crosslinked Poly(sodium acrylate-co-hydroxyethyl methacrylate) in Aqueous Salt Solution”** Wen-Fu Lee and Ren-Jey Wu; JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE 62(7)

- [11] **“Effect of Concentration and PH of Solutions on the Absorbency of Polyacrylate Superabsorbents”** Hongmei Kang, Jianjun Xie; JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE 88(2)
- [12] **“Design and Synthesis of Superabsorbent Polymers”** M. Padmanabha Raju, K. Mohana Raju; JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE 80(14)
- [13] **“Synthesis and Characterization of Acrylic-Based Superabsorbents”**, F. Askari, S. Nafisi, H. Omidian, and S.A. Hashemi; JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE 50(10)
- [14] **“Preparation and Swelling Properties of Crosslinked Sodium Polyacrylate”**, MingZhu Liu, TianHua Guo; JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE 82(6)
- [15] **Fourier Transform Infrared Characterization of Polymers**, Symposium on Fourier Transform Infrared Characterization of Polymers (1984 : Philadelphia, Pa.)
- [16] **Polymer Chemistry & Physics of Modern Materials**, J.M.G. Cowie, Blackie Academic & Professional.
- [17] **Polymer Syntheses**, Stanley R. Sandler, Wolf Karo. 2nd ed. Boston : Academic Press, c1992-c1996.
- [18] **Polymers in Aqueous Media**, J.Edward Glass, Advances in Chemistry Series. American Chemical Society
- [19] **Principles of Polymerization**, G.Odian. A wiley-interscience publication
- [20] **Cross-linked Polymers :Chemistry, Properties, and Applications** /Ray A. Dickie, S.S. Labana, Ronald S. Bauer, editor[s]. Washington, DC : American Chemical Society, 1988.
- [21] **Water-Soluble Synthetic Polymers : Properties and Behavior**. Philip Molyneux. Boca Raton, Fla. : CRC Press, c1983, 1987.
- [22] **Applied Polymer Science**. Roy W. Tess, editor, Gary W. Poehlein, editor. 2nd ed. Washington, D.C. : American Chemical Society, 1985.

**SITES:**

1. <http://www.superabsorber.com/notesData/absorber.nsf/englisch>
2. <http://centros5.pntic.mec.es/ies.victoria.kent/Rincon-C/Curiosid/Rc-39/RC-39.htm>
3. [www.psrc.usm.edu/macrog//acrylate.htm](http://www.psrc.usm.edu/macrog//acrylate.htm)
4. [www.duc.auburn.edu/ausim/ausim2000/chemistry/chemistry%20labs/environmental/superabsorbent%20polymers.doc](http://www.duc.auburn.edu/ausim/ausim2000/chemistry/chemistry%20labs/environmental/superabsorbent%20polymers.doc)
5. [http://www-als.lbl.gov/als/science/sci\\_archive/superabsorb.html](http://www-als.lbl.gov/als/science/sci_archive/superabsorb.html)
6. [www-als.lbl.gov/als/compendium/AbstractManager/ uploads/SAP.pdf](http://www-als.lbl.gov/als/compendium/AbstractManager/ uploads/SAP.pdf)
7. [www.eng.buffalo.edu/Courses/ce435/Diapers/Diapers.html](http://www.eng.buffalo.edu/Courses/ce435/Diapers/Diapers.html)
8. [www.sigmapel.com/img/assets/3900/Water-Swellable\\_Polymer\\_Networks.pdf](http://www.sigmapel.com/img/assets/3900/Water-Swellable_Polymer_Networks.pdf)
9. <http://www.aiche.org/conferences/techprogram/paperdetail.asp?PaperID=2487&DSN=annual99>
10. [http://www.forumsci.co.il/HPLC/FTIR\\_Process.GIF](http://www.forumsci.co.il/HPLC/FTIR_Process.GIF)
11. <http://www.specialchem4polymers.com/tc/Organic-Peroxides-Polymerization-Initiator/index.aspx?id>