

Influência do método de polimerização em meios dispersos no controle das propriedades de partículas poliméricas

DOI: 10.5281/zenodo.15296907

Victoria Pires da Silva^{a*}

Polymers are macromolecules of high molecular mass, formed by the repetition of units called meres, originated from monomers. Polymerization, the process responsible for the synthesis of these materials, occurs through chemical reactions that transform monomers into large polymer chains, with characteristics that vary according to the mechanism and technique used in the synthesis of polymers. The structure and properties of these compounds, such as molecular weight, particle size distribution, stereoregularity and sphericity, are fundamental factors that determine the characteristics of the final product and the various industrial applications in which it can be inserted. Based on this, it is essential the in-depth study of polymerization processes in dispersed systems, such as suspension, emulsion and miniemulsion, and their differences regarding the process and how it influences the characteristics of the polymers obtained. The study and improvement of these techniques are essential for the development of polymeric materials, used in various areas such as biomedical engineering, biotechnology and medicine.

Os polímeros são macromoléculas de alta massa molecular, formadas pela repetição de unidades chamadas monômeros, originadas de monômeros. A polimerização, processo responsável pela síntese desses materiais, ocorre por meio de reações químicas que transformam monômeros em grandes cadeias poliméricas, com características que variam conforme o mecanismo e a técnica utilizada na síntese dos polímeros. A estrutura e as propriedades desses compostos, como peso molecular, distribuição do tamanho de partícula, estereorregularidade e esfericidade, são fatores fundamentais que determinam as características do produto final e as diversas aplicações industriais em que ele pode ser inserido. Com base nisso, é essencial o estudo aprofundado dos processos de polimerização em sistemas dispersos, como suspensão, emulsão e miniemulsão, e suas diferenças quanto ao processo e como ele influencia as características dos polímeros obtidos. O estudo e aprimoramento dessas técnicas são essenciais para o desenvolvimento de materiais poliméricos, utilizados nas mais diversas áreas, como engenharia biomédica, biotecnologia e medicina.

^aUniversidade de Brasília (UnB). Campus Darcy Ribeiro. Instituto de Química (IQ/UnB).

*E-mail: vickiprs@gmail.com

Palavras-chave: Polímeros; polimerização; suspensão; emulsão; miniemulsão.

Recebido em 22 de março de 2025,
Aprovado em 12 de abril de 2025,
Publicado em 01 de maio de 2025.

Introdução

De acordo com a Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE), em 2019 cerca de 460 milhões de toneladas de plástico foram produzidas mundialmente.¹ Dentre os materiais poliméricos sintéticos mais conhecidos atualmente está o plástico, não apenas por sua alta gama de possibilidades de uso, mas também pela forte preocupação com a poluição ambiental ligada ao mesmo. A poluição por plásticos impacta todos os ecossistemas, sendo responsável por 85% dos resíduos que chegam aos oceanos.² Entretanto, os polímeros são amplamente utilizados em diversas outras áreas, trazendo benefícios e contribuindo significativamente para a sociedade, como por exemplo seu uso em sistemas de liberação controlada de medicamentos na biomedicina.

Os polímeros são macromoléculas que apresentam uma alta massa molecular cuja estrutura é caracterizada pela repetição em série de unidades chamadas de meros, derivadas de monômeros, que são moléculas de baixa massa molecular.

Essas unidades de repetição estão ligadas entre si por meio de ligações químicas covalentes.^{3,4}

A polimerização é o processo químico responsável pela síntese das macromoléculas poliméricas, por meio de reações químicas que convertem um ou mais monômeros.^{3,4} O comportamento cinético do polímero, sua estrutura macromolecular, tais como o peso molecular e sua distribuição, a estereorregularidade e a esfericidade, sua microestrutura e homogeneidade são características essenciais para a aplicação industrial, e todas elas sofrem forte influência do mecanismo de reação e do processo utilizado para a produção do material polimérico.⁵ Portanto, é fundamental o estudo não apenas dos mecanismos de reação, mas também dos processos de síntese dos polímeros e sua influência sobre as estruturas desses materiais, com o objetivo de aprimorar suas aplicações em diversas áreas, como por exemplo, na engenharia biomédica.

Os processos de polimerização podem ser classificados em homogêneos e heterogêneos.⁵ Nos sistemas

homogêneos, há apenas uma fase, podendo ser classificados em dois tipos: polimerização em solução, que contém solvente, e polimerização em massa, que ocorre na ausência de solvente. Já nos heterogêneos, há a presença de duas fases, uma contínua e uma dispersa, de forma que os monômeros e polímeros não são solúveis na fase contínua, formando uma dispersão de partículas.^{6,7} Esse último destaca-se na indústria devido a maior facilidade quanto à manipulação do material polimérico formado e à transferência de calor durante o processo. Dentre eles, destacam-se os processos de polimerização em sistemas dispersos, especialmente a suspensão, a emulsão e a miniemulsão.^{5,7}

Metodologia

No presente artigo, foi realizada uma revisão bibliográfica abrangente para explorar estudos relativos à polimerização em sistemas dispersos e sua influência na estrutura e propriedades de polímeros. A metodologia envolveu a utilização das palavras-chave “polímeros”, “polimerização”, “suspensão”, “emulsão” e “miniemulsão”. A busca foi conduzida em várias plataformas e bases de dados, incluindo o Periódicos Capes através do acesso café, o Elsevier e o *Springer Nature*. Foram selecionados livros e artigos relevantes acerca do assunto. A análise contemplou revisões sistemáticas e estudos experimentais, visando proporcionar uma visão abrangente sobre as mais diversas técnicas de síntese de materiais poliméricos em meios dispersos. Além disso, foram considerados critérios de inclusão e exclusão para filtrar artigos que não atendiam aos padrões de qualidade ou relevância para o tema.

Resultados e discussão

Suspensão

Na polimerização em suspensão, o sistema é composto por um ou mais monômeros insolúveis em água e um iniciador organossolúvel. Ambos são dispersos na fase aquosa por meio de agitação mecânica e adição de estabilizadores, resultando em uma mistura heterogênea de um sólido imiscível disperso na fase líquida. Os estabilizantes impedem a coalescência e a quebra das gotas orgânicas, uma vez que, ao serem dissolvidos na água, eles reduzem a tensão interfacial entre as gotas e a água, facilitando a dispersão. Além disso, os estabilizantes são adsorvidos na superfície das gotas de monômeros, evitando colisões entre as gotas e, consequentemente, a coalescência. Os estabilizadores mais comumente utilizados possuem tanto partes hidrofílicas,

quanto partes hidrofóbicas em sua estrutura. Já os iniciadores são compostos organossolúveis e sua composição fica, geralmente, entre 0,1% a 0,5% do peso do monômero. Esses compostos sofrem homólise por decomposição térmica ou fotoquímica, gerando radicais livres responsáveis por iniciar a polimerização em cadeia.^{5,8,9}

Durante o processo, a agitação mecânica e a ação do estabilizante mantêm o monômero na forma de gotas, que logo se transformam de um estado líquido, com alta mobilidade, para um estado de alta viscosidade, ocasionando os efeitos gel e vítreo. Por fim, obtém-se uma partícula de polímero rígida.⁵

O efeito gel e vítreo ocorre quando a conversão de polímero está entre 20% e 60%. O efeito gel está relacionado ao aumento da viscosidade nesse estágio, pois a mobilidade das cadeias é reduzida e a velocidade de terminação diminui. Já o efeito vítreo resulta na diminuição da constante cinética de propagação, também devido ao aumento da viscosidade. Ambos os fenômenos impactam a massa molar dos polímeros formados e diminuem a velocidade da reação, o que influencia diretamente nas propriedades finais dos polímeros.⁵

Ao final do processo, as partículas formadas possuem tamanhos que variam entre 20 e 500 µm, sendo consideradas relativamente grandes, o que facilita a separação, permitindo o uso de métodos de baixo custo. Além disso, as partículas têm formato esférico e apresentam uma certa homogeneidade tanto em termos de forma quanto de tamanho. Já o controle da agitação mecânica e a adição de estabilizantes possibilitam o controle do tamanho médio das partículas e da sua distribuição, ambos em uma faixa estreita, o que impacta diretamente as propriedades do produto final.⁹

Dentre as vantagens da polimerização em suspensão, destacam-se a facilidade de separação, a eficiente remoção de calor e controle da temperatura, além dos baixos níveis de impurezas e aditivação no produto final. Em contraponto, um dos principais desafios dessa técnica é a prevenção da aglomeração da fase orgânica.^{5,7,9}

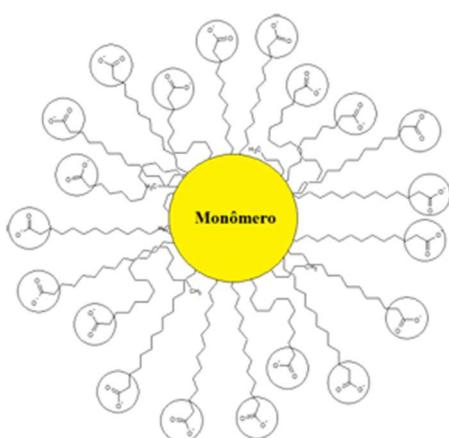
Emulsão

Na polimerização em emulsão, o sistema é composto por água, um ou mais monômeros, surfactante e iniciador, sendo possível adicionar ainda aditivos para controlar a massa molar. Assim como na polimerização em suspensão, esse processo ocorre em meio heterogêneo com radicais livres, formando uma dispersão de partículas em uma fase contínua, resultando em uma mistura heterogênea de dois líquidos

imiscíveis. Porém, na emulsão, o iniciador é solúvel na fase aquosa, onde os radicais livres são gerados. A polimerização acontece principalmente nas micelas devido à alta concentração de monômero e à alta área superficial em comparação com as gotas de monômero.^{7,8}

O surfactante é uma molécula que contém regiões hidrofílicas e hidrofóbicas, ajudando na formação das micelas. O número e o tamanho das micelas dependem da quantidade de surfactante utilizado e da intensidade da agitação, assim como a área superficial das micelas. Nessa técnica, é essencial que a quantidade de surfactante seja maior que a Concentração Micelar Crítica (CMC), garantindo a formação das micelas.⁷

Figura 1. Estrutura Micelar. Extraído da referência 7.



No início do processo, o iniciador se decompõe na fase aquosa em radicais livres, que começam a propagação dentro das micelas, dando início à nucleação micelar. Nessa primeira fase, o número de partículas aumenta, assim como a taxa de polimerização, até que as micelas desapareçam.⁷

Após esse ponto, a densidade de partículas por unidade de volume na fase aquosa se mantém constante, e as partículas crescem por adição de monômero, mantendo uma concentração constante do mesmo nas partículas. A taxa de polimerização continua constante, pois as gotas de monômero ainda fornecem monômero para as partículas de forma rápida e eficiente. O final do processo ocorre quando as gotas de monômero se esgotam, e o monômero restante nas partículas é polimerizado, o que resulta em uma diminuição da concentração de monômero nas partículas e um aumento na viscosidade do sistema devido ao efeito gel. Isso eleva o

número médio de radicais por partícula, acelerando a taxa de polimerização.^{7,9}

São vantagens da polimerização em emulsão: a facilidade de controle do processo devido ao estado físico do sistema, os problemas térmicos e de viscosidade são menos significativos do que em outras técnicas e a obtenção de polímeros de alto peso molecular sem reduzir a taxa de polimerização, permitindo altas taxas de reação. Por outro lado, o processo pode exigir o uso de grandes quantidades de compostos, a remoção de resíduos do polímero pode ser difícil e o nível de impurezas é maior. Além disso, o rendimento pode ser afetado pela presença de água na reação, e a separação do produto final não é tão simples quanto na polimerização em suspensão.⁸

Miniemulsão

Na polimerização em miniemulsão, há a presença tanto da fase monomérica dispersa quanto da fase contínua, assim como há a adição do surfactante e de um coestabilizador, ambos responsáveis por suprimir os fenômenos de coalescência e quebra das gotas monoméricas. Porém, diferentemente da emulsão, as próprias gotas de monômero são o local de reação em que ocorre a nucleação e a polimerização. Para garantir que isso ocorra, é necessário que a adição do surfactante seja menor que a Concentração Micelar Crítica (CMC) do mesmo, de forma que as micelas não sejam formadas.⁷

Inicialmente, pequenas gotas nanométricas são formadas e dispersas na fase contínua ao aplicar uma alta agitação mecânica, de forma que se alcance um estado de equilíbrio entre a taxa de quebra e de coalescência das gotas. Em seguida, há a decomposição do iniciador e a nucleação e polimerização dentro das gotas, as quais possuem elevada área superficial. O tipo de iniciador influencia diretamente na estrutura da partícula polimérica obtida, de forma que o uso de iniciadores orgânicossolúveis favorece e facilita essa técnica de polimerização, porém também podem ser utilizados iniciadores hidrossolúveis. Para evitar fenômenos indesejados, o surfactante encontra-se adsorvido nas gotas. O produto final obtido são partículas com alta massa molar e distribuição de tamanho de partícula uniforme, entre 50 nm e 500nm, aproximadamente o mesmo tamanho das gotas de monômeros obtidas após a agitação mecânica com alta força de cisalhamento, uma vez que o menor tamanho das gotículas tende a uniformizar e restringir o crescimento da cadeia polimérica.⁷

Dentre as vantagens da miniemulsão estão: a possibilidade de adicionar cargas minerais ou orgânicas ao produto final, não há a necessidade de transferência de massa de monômero na fase contínua, menor quantidade de surfactante utilizada, menor tamanho de partícula em comparação com a emulsão e a suspensão, melhor distribuição de tamanho de partícula e o produto obtido apresenta maior estabilidade por um longo período de tempo.⁷

Conclusões

A polimerização em sistemas dispersos, em especial a suspensão, emulsão e miniemulsão, oferece uma abordagem eficaz para a produção de polímeros com características específicas visando diversas aplicações industriais. Embora cada processo apresente vantagens relacionadas ao controle do processo, à temperatura e outros, além de desafios como a aglomeração e uso de compostos, cada um têm um impacto significativo na qualidade e nas propriedades finais do material polimérico, como peso molecular, distribuição de tamanho de partícula e estabilidade. A miniemulsão, em particular, se destaca pela sua capacidade de gerar partículas de tamanho nanométrico e maior estabilidade quando comparada a suspensão e a emulsão. No entanto, a depender do polímero resultante visado, outros processos podem ser mais úteis e viáveis.

Contribuições por Autor

A escrita do presente artigo e a revisão bibliográfica feita são de Victoria Pires da Silva.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesses.

Agradecimentos

Agradeço ao PET-Química/IQ/UnB, à Secretaria de Educação Superior do Ministério da Educação (SeSU/MEC) e ao Decanato de Ensino de Graduação (DEG/UnB) por todo o apoio concedido através do Programa de Educação Tutorial. Ao Instituto de Química (IQ/UnB) e à Universidade de Brasília pelo suporte e espaço fornecidos.

Notas e referências

1 H. Ritchie, FAQs on plastics, *Our World in Data*.

- 2 Relatório da ONU sobre poluição plástica alerta sobre falsas soluções e confirma necessidade de ação global urgente, <https://www.unep.org/noticias-e-reportagens/comunicado-de-imprensa/relatorio-da-onu-sobre-poluicao-plastica-alerta-sobre>, (accessed 22 March 2025).
- 3 F. Puoci, *Advanced Polymers in Medicine*, Springer, Cham, 2015.
- 4 D. S. Corrêa, *Nanotecnologia Aplicada a Polímeros*, Open Access, São Paulo, SP, 2022.
- 5 F. Machado, E. L. Lima and J. C. Pinto, Uma revisão sobre os processos de polimerização em suspensão, *Polímeros*, 2007, **17**, 166–179
- 6 P. A. Marchetti, I. E. Grossmann, W. Bucey and R. A. Majewski, in *Computer Aided Chemical Engineering*, Elsevier, 2013, vol. **32**, pp. 583–588.
- 7 A. T. Jensen, dissertação de mestrado, Universidade de Brasília.
- 8 S. A. Umoren, M. M. Solomon and V. S. Saji, *Polymeric materials in corrosion inhibition: fundamentals and applications*, Elsevier, Amsterdam, 2022.
- 9 P. Reveilleau Bonamigo, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina.