

Influência das Condições Reacionais nas Características de Copolímeros de Metacrilato de Metila e Divinilbenzeno Obtidos por Polimerização em Suspensão

Anelise M. Cardoso, Elizabete F. Lucas
Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, UFRJ

Celina C. R. Barbosa
Instituto de Engenharia Nuclear, CNEN, RJ

Resumo: Foram sintetizados copolímeros esféricos e porosos à base de metacrilato de metila e divinilbenzeno através de polimerização em suspensão aquosa utilizando metil-etil-cetona (MEK) e ciclo-hexano (CH) como diluentes. Diferentes estruturas morfológicas foram obtidas através da modificação dos parâmetros reacionais tais como teor de divinilbenzeno e razão MEK/CH. Os copolímeros foram caracterizados por porosimetria de mercúrio, análise de área específica, densidade aparente e microscopia ótica. Foram obtidas estruturas macroporosas com os teores mais altos do DVB e do diluente não-solvante (CH).

Palavras-chave: *Copolímeros metacrilato de metila-divinilbenzeno, estrutura morfológica, caracterização.*

Influence from the Reaction Conditions on the Characteristics of Methyl Methacrylate-Divinylbenzene Copolymers obtained by Suspension Polymerization

Abstract: Spherical and porous copolymers based on methyl methacrylate and divinylbenzene were synthesized by aqueous suspension polymerization using methyl-ethyl-ketone (MEK) and cyclohexane (CH) as diluents. Different morphological structures were obtained by modifying the reaction parameters, such as divinylbenzene content and MEK/CH ratio. The copolymers were characterized by several techniques: mercury porosimetry, specific superficial area analyzer, apparent density and optical microcopy. Macroporous structures were obtained when using high content of DVB and of nonsolvent diluent (CH).

Keywords: *Methyl methacrylate-divinylbenzene copolymer, morphological structure, characterization.*

Introdução

Copolímeros reticulados esféricos e porosos podem ser utilizados como adsorventes poliméricos para purificar substâncias orgânicas, como catalisadores nas reações de alquilação, na extração em fase sólida, na absorção de vapores orgânicos e no tratamento de água entre outras aplicações. Entre os principais adsorventes poliméricos utilizados estão os copolímeros de estireno-divinilbenzeno (STY-DVB) que são os de maior importância devido a sua estabilidade hidrolítica e simplicidade de síntese, que permite obter materiais com características físicas adequadas ao processo de adsorção^[1-3].

Os primeiros copolímeros à base de STY-DVB foram denominados tipo gel por possuírem estrutura porosa somente no estado inchado, já os copolímeros macroporosos apresentam poros que se constituem de vazios entre partículas esféricas do tipo gel. Os mecanismos de formação de estruturas porosas são independentes do tipo de monômero utilizado; a estrutura porosa desses copolímeros é obtida através da

polimerização em presença de compostos inertes, denominados diluentes^[4].

Como esses polímeros são usualmente empregados na forma de pérolas, o processo de síntese mais utilizado é a polimerização em suspensão, iniciada via radicais livres, a partir da decomposição térmica de um iniciador. A fase orgânica (constituída de uma mistura de monômeros, de iniciador e de uma mistura de diluentes orgânicos) é dispersa por meio de agitação mecânica, sob a forma de gotas esféricas em uma fase aquosa. Durante a polimerização ocorre separação de fases, originando uma fase rica em polímero e outra rica em diluente. O polímero precipita na forma de esferas separando-se como um aglomerado de microesferas. Em seguida, ocorre a ligação das microesferas pela polimerização dos monômeros residuais que as solvavam. A estrutura morfológica formada depende da afinidade termodinâmica do diluente pelo copolímero. Se o diluente apresentar afinidade pelo copolímero, na etapa de separação de fases, as cadeias poliméricas e os núcleos se

Autor para correspondência: *Elizabete F. Lucas, Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, UFRJ, C.P. 68525, CEP: 21945-970, Rio de Janeiro, RJ. E-mail: elucas@ima.ufrj.br*

tornam menos emaranhados e, conseqüentemente, as microesferas mais solvatadas se apresentam menos compactadas, originando um maior número de poros de tamanho pequeno. Com a diminuição do poder solvatante do diluente, nesta etapa de separação de fases, as cadeias se tornam menos inchadas e mais emaranhadas, originando microesferas mais compactas, aumentando o espaço entre os aglomerados de microesferas (macroporos) e o tamanho dessas microesferas^[5].

Recentemente, copolímeros reticulados, com elevada área específica, à base de metacrilatos, têm sido utilizados como adsorventes em meio aquoso, por apresentarem caráter hidrofílico devido à presença de unidades polares em suas cadeias poliméricas^[6,7]. As indústrias do setor petrolífero têm destinado atenção especial às atividades de produção em áreas *off-shore* onde uma quantidade significativa de água é co-produzida durante as etapas de exploração e produção do petróleo. Essa água, também chamada de água oleosa, apresenta vários contaminantes solúveis e uma mistura complexa de compostos orgânicos e inorgânicos, os quais devem ser removidos para que possa ser reaproveitada ou descartada sem causar impactos ambientais negativos^[8].

O trabalho visa a otimização da obtenção de copolímeros esféricos porosos à base de metacrilato de metil-divinilbenzeno (MMA-DVB) utilizando sistema diluente metil-etil-cetona (MEK) / ciclo-hexano (CH), para futura utilização como adsorventes no tratamento de água produzida na exploração e produção de petróleo.

Experimental

Reagentes

Os monômeros metacrilato de metila (MMA) e divinilbenzeno (DVB) comerciais foram utilizados como recebidos. Peróxido de benzoíla (BPO) foi usado como iniciador da polimerização a uma concentração de 1% em relação ao número de moles totais dos monômeros. Metil-etil-cetona (MEK) e ciclo-hexano (CH) foram utilizados como diluentes solvatante e não-solvatante respectivamente. O agente de suspensão utilizado foi gelatina a uma concentração de 1% (p/p) e o NaCl, a uma concentração de 2% (p/p), foi utilizado para promover o efeito “salting out”.

Preparação das Fases Aquosa e Orgânica

A fase aquosa (FA) foi preparada pela dissolução do agente de suspensão e do cloreto de sódio em água. A fase orgânica (FO) foi preparada dissolvendo-se o iniciador (BPO) na mistura de monômeros (DVB e MMA) à temperatura ambiente. Os monômeros foram então pré-polimerizados à 50 °C por 30 minutos, sob agitação magnética branda. Em seguida, a solução pré-polimerizada foi adicionada à mistura de diluentes (MEK/CH) que, após homogeneização, foi vertida no balão reacional já contendo a fase aquosa previamente preparada. A razão FA/FO foi mantida em 4/1 (v/v) em todas as reações.

Síntese dos Copolímeros

Os copolímeros foram sintetizados por meio de poli-

merização em suspensão aquosa. Inicialmente, a fase aquosa a 50 °C foi agitada mecanicamente a 400 rpm. Em seguida, foi adicionada a fase orgânica pré-polimerizada, agitando-se durante 20 minutos. Após esse tempo, a mistura reacional, sob agitação de 400 rpm, foi aquecida a 90 °C por 24 horas.

Purificação

Ao término da reação, as pérolas foram lavadas exaustivamente com água destilada, para a retirada do agente de suspensão, e com etanol, para a retirada da mistura de diluentes e de monômeros residuais, até que o filtrado fosse solúvel em água. As pérolas foram então peneiradas em peneirador hidráulico, utilizando peneiras de 25, 45, 100 e 140 mesh e, posteriormente, lavadas com metanol, para obtenção de poros livres de impurezas, e secas em estufa, a aproximadamente 60 °C, por 72 horas.

Caracterização

Foram caracterizadas as pérolas com granulometria na faixa de 45-100 mesh. A densidade aparente das pérolas de copolímero MMA-DVB foi determinada utilizando uma adaptação do método ASTM D1895^[9], que é utilizado na indústria de catalisadores e polímeros particulados. A área específica foi determinada por meio dos dados de adsorção de nitrogênio, a diferentes pressões relativas, na temperatura do nitrogênio líquido, utilizando o método BET^[10,11]. O volume de poros dos copolímeros foi determinado utilizando-se porosimetria de mercúrio^[12]. O diâmetro médio de poros foi calculado a partir dos valores de área específica e volume de poros^[10]. O aspecto morfológico das pérolas dos materiais poliméricos foi observado com o auxílio de microscópio ótico equipado com câmera fotográfica.

Resultados e Discussão

Foram sintetizadas quatro séries de copolímeros MMA-DVB variando-se o teor de DVB e a razão entre os diluentes MEK/CH com 100% de diluição. Foi avaliada a influência destes parâmetros sobre a morfologia dos copolímeros.

A escolha dos diluentes (MEK e CH) se baseou na diferença entre o poder solvatante dos mesmos e dos copolímeros. A Tabela 1 mostra os valores dos parâmetros de solubilidade bem como a diferença entre eles. O ciclo-hexano é o diluente com menor afinidade pelo copolímero, enquanto que o MEK, por possuir a menor diferença, é o de maior afinidade.

Tabela 1. Parâmetro de solubilidade de Hildebrand^[13]

Material	δ (cal/cm ³) ^{1/2}	$\Delta\delta$ (cal/cm ³) ^{1/2}
Metil-etil-cetona (MEK)	8,8	0,2-0,7
Ciclo-hexano (CH)	7,8	1,2-1,7
Metacrilato de metila (MMA)	8,8	0,2-0,7
PolíMMA	9,0-9,5	—

$\Delta\delta$ = diferença entre os parâmetros de solubilidade do diluente e do PolíMMA

Tabela 2. Características físicas dos copolímeros MMA/DVB sintetizados em presença de misturas MEK/CH com 100% de diluição

Copolímero	Teor de DVB (%molar)	Diluyente MEK/CH (v/v)	dap (g/mL)	S (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)
01		0/100	0,37	0,2	0,72
02		25/75	0,48	1,2	0,45
03	20	50/50	0,54	9,0	0,32
04		75/25	0,69	0,0	0,08
05		100/0	0,64	0,1	0,13
06		0/100	0,42	156	0,76
07		25/75	0,48	47	0,39
08	40	50/50	0,51	31	0,33
09		75/25	0,56	2,8	0,18
10		100/0	0,58	1,5	0,20
11		0/100	0,41	195	0,66
12		25/75	0,46	113	0,46
13	60	50/50	0,58	64	0,27
14		75/25	0,53	0,4	0,20
15		100/0	0,58	0,2	0,04
16		0/100	0,43	441	0,39
17		25/75	0,55	390	0,25
18	100	50/50	0,53	332	0,29
19		75/25	0,55	0,0	0,21
20		100/0	0,51	0,3	0,14

DVB=divinilbenzeno; MEK=metiletilcetona; CH=ciclo-hexano; dap=densidade aparente; S=área específica; Vp=volume de poros

O efeito da interação polímero-diluyente, representada pelo parâmetro de solubilidade de Hildebrand (δ)^[13], é o fator mais importante na formação da estrutura morfológica de copolímeros reticulados. De acordo com a teoria dos parâmetros de solubilidade, quanto maior for a diferença entre os parâmetros do copolímero e do diluyente ($\Delta\delta$), menor será a afinidade termodinâmica do diluyente pelo copolímero. Na síntese dos copolímeros reticulados na presença de diluyentes, quanto mais baixa é a afinidade termodinâmica do diluyente pelo copolímero, mais cedo e em maior extensão ocorre a separação de fases e, como resultado disso, as cadeias poliméricas tornam-se mais emaranhadas e precipitam na forma de microesferas, produzindo estruturas macroporosas. Por outro lado, se o diluyente apresentar afinidade termodinâmica pelo polímero, a separação de fases ocorre mais tarde e em menor extensão, produzindo copolímeros do tipo gel^[4].

A Tabela 2 apresenta os resultados de densidade aparente, área superficial e volume de poros dos copolímeros metacrilato de metila-divinilbenzeno obtidos sob diferentes condições de razão entre diluyente solvatante/diluyente não-solvatante e teor de DVB. As Figuras 1 e 2 mostram as micrografias de microscopia ótica das pérolas desses copolímeros. De um modo geral, observa-se que as características físicas dos copolímeros são significativamente influenciadas pelo grau de reticulação e pela composição da mistura diluyente.

A modificação na estrutura dos copolímeros pode ser observada, para uma primeira avaliação, pelo aspecto ótico das pérolas dos copolímeros. Elas podem se apresentar transparentes ou opacas. Copolímeros do tipo gel, apresentam uma só fase, que permite a passagem da luz através da estrutura polimérica conferindo transparência ao material. Diferentemente, copolímeros macroporosos possuem duas fases cons-

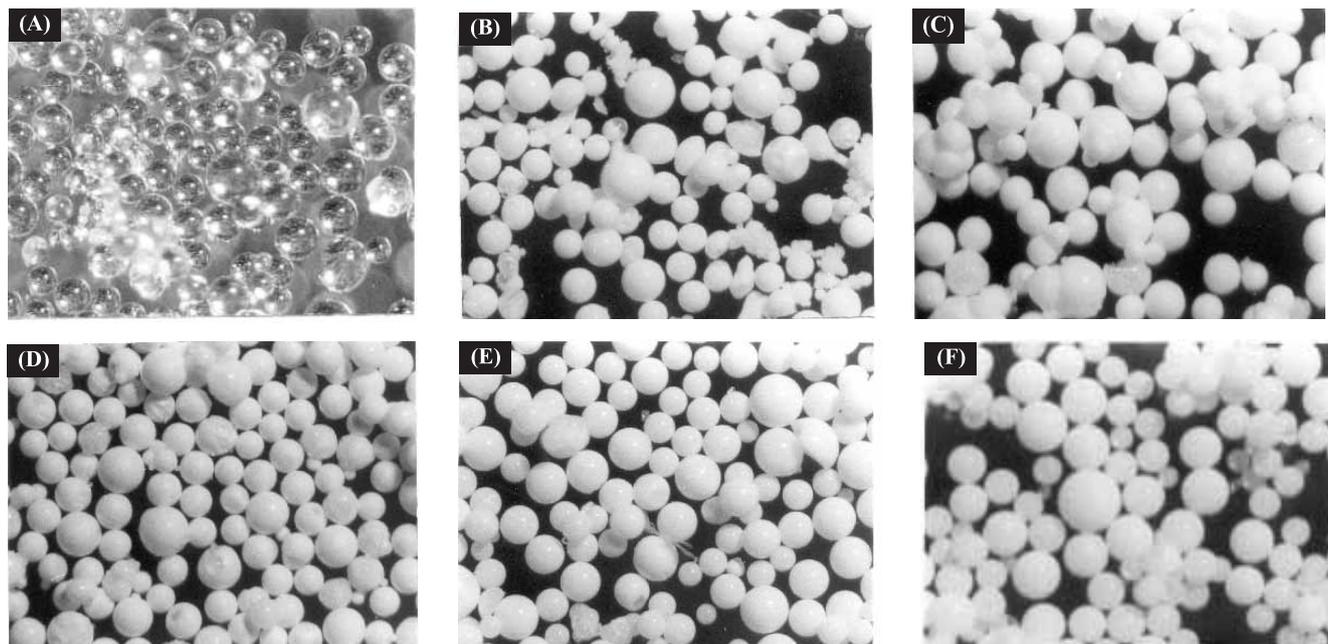


Figura 1. Micrografias de microscopia ótica dos copolímeros MMA/DVB sintetizados com misturas MEK/CH, com 20% de DVB: (a) 100/0, (b) 50/50, (c) 0/100, e com 40% de DVB: (d) 100/0, (e) 50/50 e (f) 0/100 (aumento de 35x).

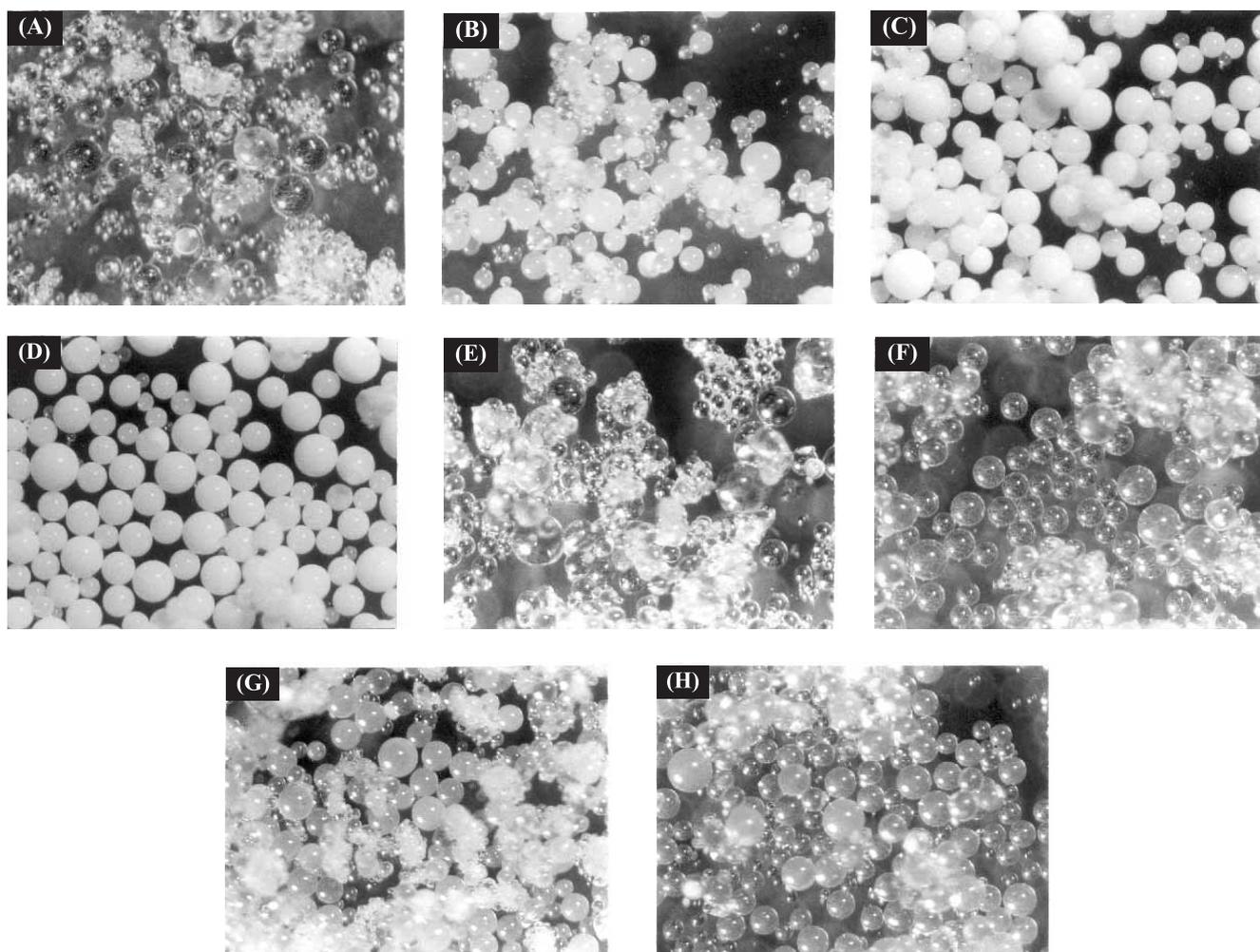


Figura 2. Micrografias de microscopia ótica dos copolímeros MMA/DVB sintetizadas com misturas MEK/CH, com 60% de DVB: (a) 100/0, (b) 75/25, (c) 25/75, (d) 0/100, e com 100% de DVB: (e) 100/0, (f) 75/25, (g) 25/75 e (h) 0/100 (aumento 35x).

tituídas de aglomerados de cadeias e vazios, atuando, devido à heterogeneidade da sua estrutura, como refletoras da luz. Assim, dependendo da porosidade, os copolímeros apresentam-se desde transparentes até opacos^[4].

De um modo geral, as pérolas dos copolímeros apresentaram-se homogêneas, opacas ou gel, dependendo do sistema diluente e do teor de DVB utilizado.

Os copolímeros sintetizados com 20% de DVB (Figuras 1a, 1b e 1c) apresentaram morfologias variadas. Quando foi utilizado somente MEK como diluente foram obtidas pérolas transparentes, indicando que MEK é um bom solvente para o copolímero. Com a razão MEK/CH = 50/50 as pérolas apresentaram um certo brilho. E, aquelas obtidas utilizando somente CH como diluente apresentaram-se totalmente opacas, confirmando que CH tem características de diluente não-solvente para este sistema.

Para os copolímeros obtidos com 40% de DVB foram obtidas pérolas com aspecto opaco, para todas as razões MEK/CH estudadas (Figuras 1d, 1e e 1f). Isto evidencia que para o teor de DVB utilizado, as misturas têm caráter não-solvente, isto é, produzem preferencialmente copolímeros macroporosos.

Quando o teor de DVB utilizado foi de 60%, a mistura MEK/CH apresentou uma maior versatilidade na formação de estruturas porosas. Misturas de solventes mais ricas em MEK produziram copolímeros com estrutura gel (de aspecto transparente), enquanto que misturas de solventes ricas em CH levaram à obtenção de estruturas macroporosas (de aspecto opaco), como pode ser observado nas Figuras 2a, 2b, 2c e 2d.

As pérolas obtidas com 100% de DVB (Figuras 2e, 2f, 2g e 2h) apresentaram-se transparentes para teores de MEK mais elevados, e translúcidas para teores maiores de CH. Materiais com aspecto translúcido com leve opacidade indicam estruturas com poros pequenos, ou seja, de uma elevada área específica.

Como não foi possível diferenciar as estruturas macroporosas através de microscopia ótica, foram determinadas a densidade aparente, área específica e volume de poros, cujos resultados serão discutidos considerando-se o tipo de estrutura morfológica obtida (Tabela 2).

Para um dado teor de DVB, a redução da proporção de CH na mistura de diluentes, isto é, o aumento do poder solvente no sistema, produziu copolímeros com maior densidade aparente, ou seja, a estrutura formada torna-se menos porosa

(como observado pela redução dos valores de volume de poros). Este resultado pode ser atribuído à ocorrência de separação de fases menos pronunciada, devido à maior afinidade da mistura de diluentes pelo copolímero, com o aumento do teor de diluente solvatante, levando à formação de estruturas com menor porosidade. Embora o efeito da razão MEK/CH no grau de separação de fases tenha sido observado para todos os teores de DVB, a diferença no volume de poros produzido por diferentes misturas de diluentes foram maiores ou menores dependendo do grau de ligações cruzadas. Para os copolímeros sintetizados com 100% de DVB a diferença entre os valores é bem pequena, enquanto que para os copolímeros sintetizados com 20% esta diferença é bem acentuada.

De um modo geral, o aumento do teor de DVB levou à formação de estruturas mais reticuladas e com poros menores, resultando no aumento da área específica. O aumento da área específica do material representa um aumento do número total de poros na estrutura e, por conseqüência, uma diminuição do diâmetro médio de poros.

Para um mesmo grau de reticulação, os valores de área específica dos copolímeros aumentaram quando a mistura diluente foi enriquecida com o diluente não-solvatante (CH), sendo que esse aumento foi mais pronunciado para 100% de DVB. Para os copolímeros sintetizados com 60% de DVB, a utilização da composição de diluentes MEK/CH = 0/100 levou a um aumento da área específica, ou seja, um aumento da porosidade. Ao contrário, o copolímero preparado com composição de diluente MEK/CH = 100/0 (que apresentou baixos valores de área específica, ou seja, a estrutura formada não possui porosidade no estado seco) trata-se de uma estrutura do tipo gel. Este resultado está coerente com o aspecto visual dos copolímeros em suas micrografias (microscopia ótica) (Figuras 2a e 2d).

No sistema com DVB puro, o aumento do teor do diluente não solvatante (CH) provocou aumento acentuado nos valores de área específica (Tabela 2) dos materiais obtidos. Porém, utilizando misturas de diluentes com maiores teores de MEK (100% e 75%), o aumento do teor de DVB não provocou modificações acentuadas. Isto indica que somente o teor de DVB, nos sistemas com misturas de diluentes com características solvatantes, não é suficiente para causar uma grande separação de fases durante a formação do copolímero.

Conclusões

O grau de reticulação, o teor de divinilbenzeno e o sistema diluente (metil-etil-cetona e ciclo-hexano puros ou combinados durante a copolimerização de metacrilato de metila com divinilbenzeno) possibilitaram a obtenção de copolímeros com grande diversificação de estruturas porosas, desde gel até macroporosas, em função da composição do sistema reacional. Esta variação morfológica é observada na aparência ótica dos copolímeros e nos valores de densidade aparente, área específica e volume de poros. Com o aumento do teor de divinilbenzeno ocorreu maior separação de fases, dando origem a copolímeros de mais alta porosidade, o que é indica-

do por decréscimo nos valores de densidade aparente e um aumento nos valores de volume de poros. A variação da razão MEK/CH também contribuiu para os resultados obtidos, uma vez que a presença de um diluente não-solvatante ocasionou maior separação de fases. O aumento do teor de DVB nos copolímeros MMA/DVB produziu estruturas com maiores valores de área específica, devido à formação de estruturas mais reticuladas com poros de diâmetros menores.

Agradecimentos

CNPq, ANP/FINEP/CTPETRO, CENPES/PETROBRÁS

Referências Bibliográficas

1. Fox, C. R. - *Hydrocarbon Processing*, 11, p.269 (1998).
2. Podlesnyuk, V. V.; Hradil, J. & Králová, E. - *Reactive & Functional Polymers*, 42, p.181 (1999).
3. Coutinho, F. M. B.; Aponte, M. L. L. T.; Barbosa, C. C. R.; Costa, V. G.; Lachter, E. R. & Tabak, D. - *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 13, p. 141 (2003).
4. Abrams, I. M. & Millar, J. R. - *Reactive & Functional Polymers*, 35, p.7 (1997).
5. Rabelo, D. & Coutinho, F. M. B. - *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 10, p.34 (1992).
6. Küçük, I.; Kuyulu, A. & Okay, O. - *Polymer Bulletin*, 35, p.511 (1995).
7. Hradil, J.; Svec, F.; Podlesnyuk, V. V.; Marutovskij, R. M.; Friedman, L. E. & Klimentenko, N. A. - *Ind. Eng. Chem. Res.*,30, p.1926 (1991).
8. Huang, J. S. & Varadaraj, R. - *Colloid and Interf. Sci.*,1, p.535 (1996).
9. ASTM D1895-69 - "Apparent density, bulk factor pourability of plastic materials".
10. Teixeira, V. G. - "Síntese e caracterização de copolímeros de estireno-divinilbenzeno para separação de terras raras", Tese de Mestrado, Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil (1997).
11. Figueredo, J.L. & Ribeiro, F.R. - "Catálise Heterogênea", Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1989).
12. Gregg, S.J. & Sing, W.S.W. - "Adsorption, surface area and porosity", Academic Press Inc., 2nd ed., New York (1982).
13. Abright, R.L. & Yarnell, P.A. - "Ion exchange polymers", in: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, New York, v.8, p.373 (1986).

Enviado: 21/01/04
Reenviado: 09/06/04
Aprovado: 13/06/04