

## ESTUDO DA CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÕES CERÂMICAS PARA PRODUÇÃO DE CERÂMICAS CELULARES POR GELCASTING

M.C. Salama(1), F. S. Ortega(1)

(1)Centro Universitário da FEI

Av. Humberto de A. C. Branco, 3972. S. Bernardo do Campo - SP 09850-901

[marianacsalama@gmail.com](mailto:marianacsalama@gmail.com) / [ferortega@fei.edu.br](mailto:ferortega@fei.edu.br)

### RESUMO

*Dentre as várias técnicas para fabricação de cerâmicas celulares existentes, alguns trabalhos recentes têm explorado a emulsificação de uma fase apolar em suspensões cerâmicas aquosas, atuando como um agente de sacrifício porogênico. A maior dificuldade desta técnica é evitar o colapso da estrutura celular durante a extração da fase apolar devido às tensões mecânicas que surgem nesta etapa. Foi proposta a gelificação da suspensão cerâmica através da polimerização in situ de monômeros orgânicos, proporcionando boa resistência mecânica à estrutura celular, de modo que esta sobreviva à extração da fase apolar. A cinética de polimerização foi estudada, em diferentes temperaturas iniciais, calculando-se a entalpia de reação da solução de monômeros pura, após a adição de alumina como suspensão e após a emulsificação de querosene como fase apolar. Os resultados mostram um forte aumento na energia de ativação para polimerização após a obtenção da emulsão, comparado à solução de monômeros e à suspensão.*

Palavras chave: Gelcasting, cerâmica celular, emulsão, energia de ativação

### INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais cerâmicos, conhecidos como cerâmicas avançadas, é uma forte tendência de mercado. Juntamente com esse desenvolvimento, há a preocupação com relação ao consumo de energia e ao meio ambiente. A preocupação com essas novas tecnologias de materiais cerâmicos visa, sobretudo, encontrar a relação de baixo custo e flexibilidade em processos de

produção. Novas técnicas de conformação devem ter versatilidade tanto em relação aos tipos de materiais quanto a complexidade das formas nas quais os materiais podem ser desenvolvidos, tornando-se viável tanto em pesquisas quanto industrialmente. Essas novas técnicas comumente são realizadas com cerâmicas coloidais, aumentando e melhorando a viabilidade de métodos como gelcasting, tape casting, moldagem por injeção, coagulação direta, entre outros. As benfeitorias estão além de controle no tamanho e formato das peças a verde, neutralizando a necessidade de ajustes mecânicos, mas principalmente por atenderem centros de pesquisa e indústria, em mínima ou larga escala.

No presente artigo a meta de produzir gelcasting de emulsão com quantidades baixas de monômeros é alcançada além de calcular comparativamente a energia de ativação da polimerização para analisar a influência da alumina coloidal e do agente apolar utilizado na emulsão, no caso, querosene. A relação entre energia de ativação da reação de polimerização de monômeros acrílicos foi calculada em três condições: solução pura de monômeros dissolvida em água destilada, suspensão de monômeros com 45% em vol. de alumina e emulsão da suspensão de alumina com 30% em vol. de querosene, calculados segundo a equação de Arrhenius.

Polimerizações entre moléculas de baixa massa molar, conhecidas como monômeros, levam a compostos de alta massa molar, conhecidos como polímeros. A condição química necessária para ocorrer a polimerização é a necessidade dos monômeros serem ao menos bifuncionais (cadeias lineares). A definição de funcionalidade é, sob condições específicas, o número de posições por molécula capazes de reagir. Monômeros bifuncionais tem dois pontos reativos em cada molécula. Ponto reativo é a ligação insaturada entre carbono-carbono e grupos funcionais oxigenados ou nitrogenados. A polimerização possui dois processos básicos de reação, a polimerização em cadeia (adição) e a polimerização por etapas (condensação). Brevemente discutidas, a polimerização por adição surge da instabilização da dupla ligação de um monômero, sem a formação de subprodutos, em três etapas, iniciação, propagação e término. A polimerização em etapas é a condensação sucessiva entre dois elementos diferentes reativos entre si (um diácido e um glicol, por exemplo) e não necessitam de iniciadores, com a formação de subprodutos (água, ácido, etc.); na polimerização em etapas os monômeros podem ser bifuncionais (de cadeias lineares) ou trifuncionais (reticulado).

## Polimerização em Cadeia

Polimerização em cadeia ocorre com mecanismo diferente da reação de polimerização em etapas, sendo a diferença mais significativa entre os processos a formação imediata de polímero com alto peso molecular na polimerização em cadeia. A reação de polimerização em cadeia ocorre através de um espécime reativo  $R^*$  - radical livre, ânion ou cátion, produzido por um iniciador, I, que a partir da instabilização da dupla ligação do monômero, adiciona-se a ela; esse processo é repetido sucessivamente, gerando um polímero de alto peso molecular. No decorrer da reação, a concentração de monômero diminui, na medida que moléculas de polímero são formadas. No caso da polimerização em etapas, qualquer tipo de molécula pode reagir entre si, enquanto que na polimerização em cadeia somente monômeros e espécimes reativos reagem. A referência ao nome "em cadeia" deve-se as três etapas da polimerização, iniciação, propagação e término. A iniciação, com a aplicação de agentes externos como luz, calor, pressão ou catalisador, gera o centro ativo para ruptura das ligações duplas, a propagação é o crescimento das cadeias poliméricas com a transferência do centro ativo entre monômeros e o término é o encerramento do centro ativo.<sup>(1)</sup>

Para ocorrer a polimerização, devem haver condições termodinâmicas, cinéticas e mecânicas favoráveis; caso não ocorra algumas dessas condições não há como ocorrer a polimerização independentemente das condições favoráveis da reação. A diferença de energia livre de Gibbs do sistema entre monômero e polímero deve ser negativa para tornar possível a polimerização, no entanto não significa que a mesma será observada em casos específicos de condições para a reação, como por exemplo, temperatura ou tipo de iniciação. Tornar a polimerização viável termodinamicamente depende da viabilidade cinética do processo, condições necessárias de reação bem específicas dada a ampla variedade de monômeros insaturados utilizados em polimerizações específicas. Na polimerização em cadeia, o iniciador pode ser catiônico, aniônico ou radical livre, e cada monômero específico tem seu próprio iniciador; claramente nem todos os iniciadores reagem com todos os monômeros. A viabilidade cinética é diferente da viabilidade termodinâmica, onde monômeros e iniciadores tem afinidade para polimerizar, mas o processo não ocorrerá sem viabilidade cinética. Na polimerização em cadeia, os dois principais tipos de ligação são: a dupla ligação de carbono-carbono em monômeros vinílicos e

dupla ligação carbono-oxigênio em aldeídos e cetonas. Entre elas, a polimerização da dupla ligação carbono-carbono é a mais importante. Grupos carbóxicos não são polimerizáveis por iniciadores de radical livre por causa de sua natureza polarizada, já os iniciadores aniônicos e catiônicos polimerizam aldeídos e cetonas. Na questão mecânica da reação, duas premissas devem ser atendidas, a primeira é a rapidez da reação de ocorrer e a segunda é, a taxa de propagação da reação deve ser maior que a soma de todas as reações de terminação.

Ambos iniciadores iônicos e radicais livres polimerizam monômeros de ligação dupla carbono-carbono, ao contrário de monômeros com ligação carboxílica. O efeito dos substituintes presentes na polimerização de um monômero vinílico gera alteração da densidade da nuvem eletrônica da dupla ligação do monômero e sua habilidade em estabilizar a polimerização formada, por cátion, ânion ou radical livre. Substituintes como alquenos, aquil, alcóxi, alqueenil e fenil, que são substituintes doadores de elétrons, aumentam a densidade eletrônica da ligação dupla carbono-carbono facilitando que espécies catiônicas formem ligações com o monômero. Eles também estabilizam a propagação das espécies catiônicas por ressonância, por exemplo na polimerização de vinil éter.<sup>(2)</sup>

### Gelcasting

Gelcasting é relativamente conhecido por ser um processo genérico que não possui limitações relativas ao sólido utilizado, formatos, espessuras e tamanhos da peça e aditivos orgânicos de processamento. Por essas facilidades de processamento, torna-se atraente para cerâmicas avançadas com peças de alta qualidade e formatos complexos. O processo surgiu da necessidade de melhorar outras técnicas como colagem de barbotina e moldagem por injeção. Gelcasting é um método onde uma suspensão aquosa com alta concentração de sólidos cerâmicos dispersos em solução aquosa de monômeros orgânicos polimerizáveis é produzida e solidificada através de polimerização *in situ* criando uma cadeia macromolecular tridimensional rígida o suficiente para solidificar a mistura no formato desejado. Esse gel sólido é retirado do molde enquanto úmido para secar e posteriormente ser sinterizado, eliminando qualquer resíduo orgânico. O veículo de baixa viscosidade usado no gel é geralmente uma solução aquosa de monômeros, comumente vinílicos e divinílicos, que reagem via radical livre rapidamente, formando um gel com alta densidade de ligações cruzadas.<sup>(3)</sup>

## Emulsão para fabricação de cerâmicas celulares

A necessidade de constituir cerâmica porosa levou a rota de emulsificar a suspensão de alumina em monômero polar com agente de sacrifício apolar, no estudo analisado, querosene. O preparo mecânico da emulsão consiste em aplicar alto cisalhamento entre as fases com adição de um surfactante, mitigando a tensão superficial entre as fases imiscíveis. A taxa de cisalhamento controla o tamanho das gotículas dispersas no meio, e por tratar-se de um líquido volátil, a extração deve ser cuidadosa para não colapsar a peça.

A polimerização possui um papel importante na emulsão, já que, inicialmente, deve apresentar viscosidade baixa o suficiente para ser conformada no molde e rapidamente sofrer drástica mudança viscoelástica, tornando-se um corpo rígido, capaz de ser desmoldado ainda úmido e extraído o agente apolar da emulsão, através de secagem controlada.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Técnicas de processamento como emulsificação e gelcasting, com o intuito de se obter cerâmicas porosas, empregam o uso de polimerização in situ de monômeros vinílicos e divinílicos como fase orgânica líquida de sacrifício em uma suspensão aquosa, melhorando o controle de porosidade. A copolimerização dos monômeros vinílicos e divinílicos gera cadeias ramificadas e com ligações cruzadas, sendo um processo exotérmico e altamente sensível ao ambiente externo. No presente artigo é feita a polimerização em cadeia, tratando-se de metacrilamida, formulação linear  $H_2C=C(CH_3)CONH_2$ , e poli(etilenoglicol) dimetacrilato, formulação linear  $C_3H_5C(O)(OCH_2CH_2)_nOC(O)C_3H_5$  este como agente reticulante.

A reação de copolimerização em temperatura ambiente requer o uso de iniciador e catalisador químicos: persulfato de amônio (APS, Aldrich Chemical Co.) e N, N, N', N' tetrametil-etilenodiamina (TMED, Aldrich Chemical Co.), respectivamente. Neste estudo utilizou-se como monômeros a metacrilamida associada ao poli(etileno glicol) dimetacrilato como agente reticulante. Inicialmente foi analisada a influência da cinética da polimerização em solução de monômeros e posteriormente em uma suspensão de alumina com 45%vol. de sólidos, caracterizando o processo gelcasting. A polimerização foi monitorada através do registro da temperatura ao longo do tempo, com o registro da temperatura a cada 10

segundos. Em uma terceira etapa, acrescentou-se querosene à suspensão, em concentração de 30% em volume, o qual foi emulsificado com o auxílio de um surfactante, Alkonat L100, diluído em água destilada com 30% em peso, sendo necessário 200  $\mu$ L para emulsificar. Foi realizado o mapeamento da cinética de copolimerização variando a concentração molar dos reagentes químicos, em i) solução de monômero, ii) Suspensão com 45% em volume de alumina e iii) Emulsões com 30% de querosene.

A solução de monômeros foi feita com concentração mássica de 26,4 entre MAM e PEGDMA, sendo a massa molar 85,1 e 750 respectivamente. A concentração de monômeros na solução foi calculada em 0,2 g/L, e para o mapeamento da cinética de polimerização da solução de monômeros pura foi calculado 1,5% de APS sobre a massa de líquidos e 0,6% de TMED sobre a mesma, resultando em 300  $\mu$ L e 120  $\mu$ L respectivamente sobre experimentos com 20 ml de solução de monômeros.

Para caracterizar a energia de ativação foi analisada a influência da temperatura na polimerização *in situ*, variando-se a temperatura entre 20°C a 40°C em solução pura de monômeros e de suspensão. Já na emulsão, a temperatura iniciou-se em 35°C para que fosse possível a reação de polimerização com o triplo da quantidade de iniciador-catalisador em comparação às demais curvas.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra o mapeamento da reação de polimerização variando-se a temperatura inicial em (a) solução de monômeros, (b) suspensão cerâmica alumina e (c) emulsão da suspensão cerâmica com querosene.

Nota-se que o grau inicial de polimerização das curvas é uma crescente motivada pelas possibilidades de multiplicidade estatística da reação de ocorrer entre os monômeros em cada meio distinto. O grau de polimerização aumenta de forma pronunciada quando a maioria das moléculas do monômeros foram consumidas. No início da reação, representado pela temperatura de iniciação, o centro ativo é formado e a propagação é iniciada; nos três casos há proporcionalidade da reação de polimerização, mesmo havendo decréscimo da quantidade de solução de monômeros na suspensão com alumina e emulsão com querosene.

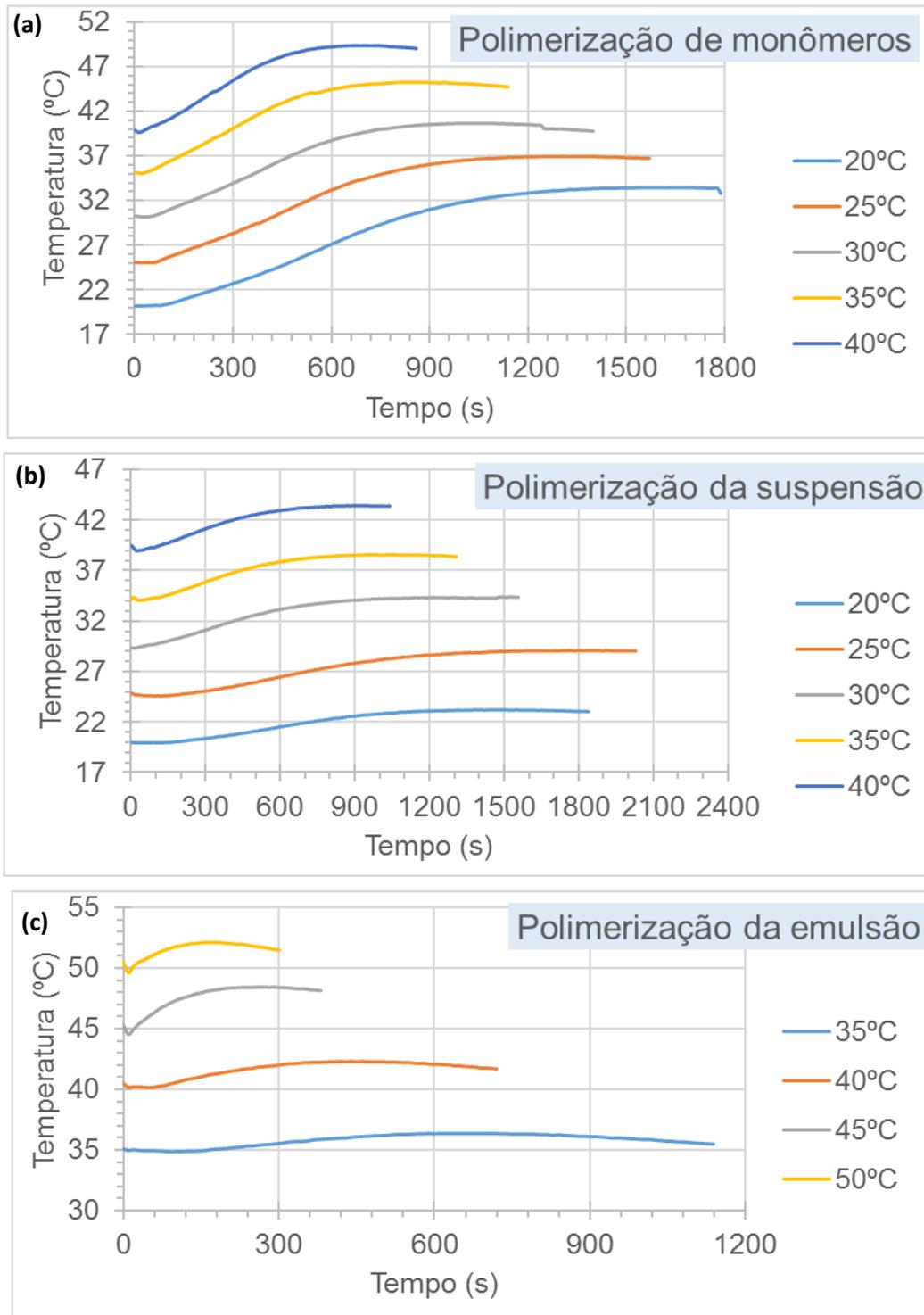


Figura 1 – Curvas de temperatura em função do tempo para: (a) polimerização de solução de monômeros, (b) polimerização da suspensão com 37.5% vol. de alumina; (c) polimerização dada emulsão de querosene em suspensão de alumina. Destaca-se que foi necessário triplicar a concentração de iniciador-catalisador para que houvesse a iniciação da reação de polimerização da emulsão.

A Figura 2 faz uma análise comparativa da cinética de polimerização da solução de monômeros, da suspensão de alumina e da emulsão de querosene disperso na suspensão de alumina.

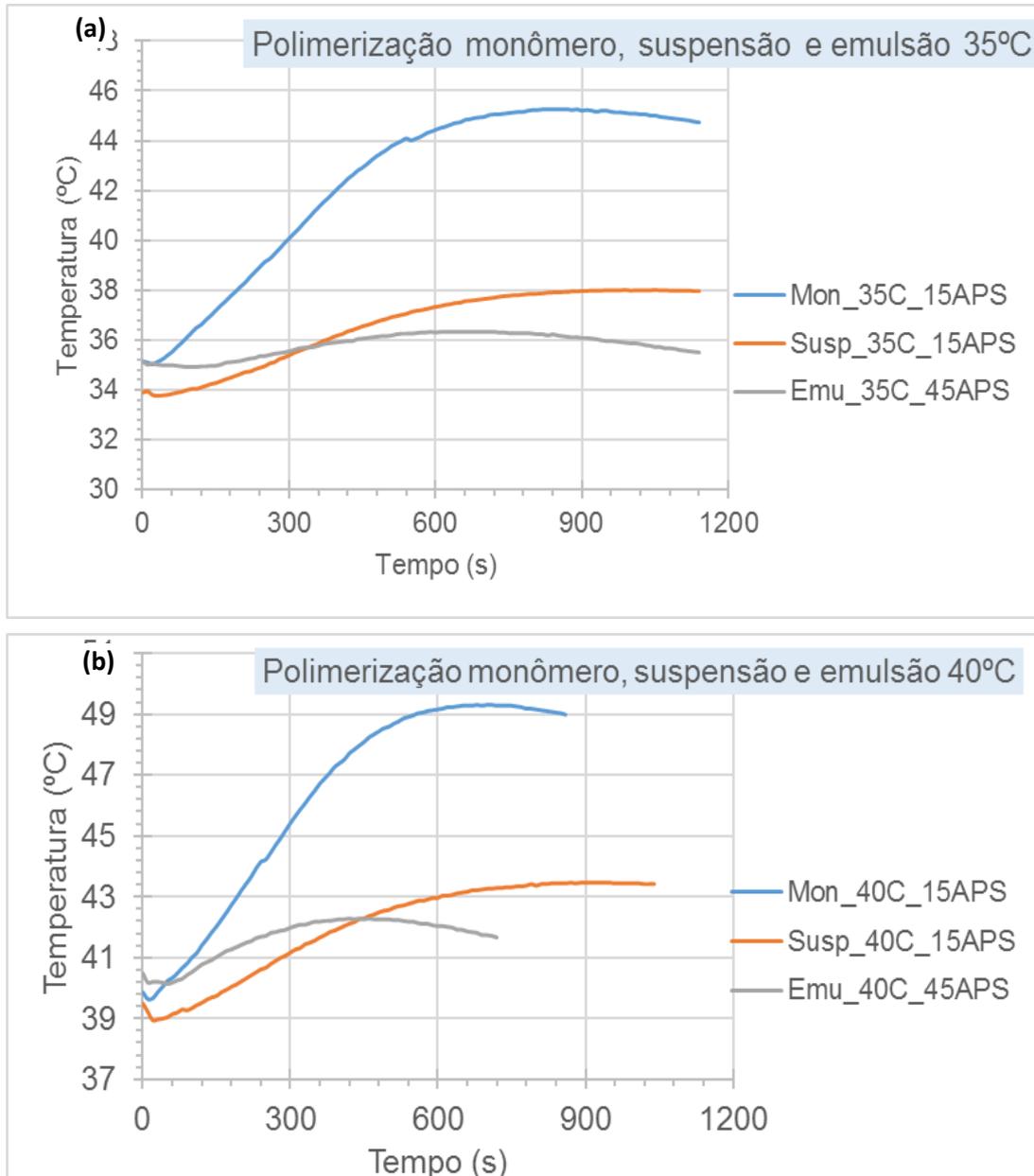


Figura 2 –Cinética de polimerização da solução de monômeros, suspensão cerâmica e emulsão através da curva de temperatura em função do tempo para: (a) temperatura inicial de 35°C e (b) temperatura inicial de 40°C.

Nota-se que a adição de alumina e de querosene reduzem a taxa de polimerização, uma vez que há uma redução da concentração de monômeros por unidade de volume. De fato, como a suspensão é preparada adicionando-se o pó

cerâmico à solução de monômeros e, no caso da emulsão, acrescentando-se querosene ao sistema, há uma progressiva redução da concentração volumétrica de monômeros, de modo que a quantidade de calor gerada é menor, sendo parcialmente absorvida pelas partículas cerâmicas e gotículas de querosene.

Pode-se notar que o calor liberado em cada reação, representado pelo cálculo da área do pico de cada curva, é inversamente proporcional à respectiva energia de ativação. Esse fato pode ser explicado que quanto mais rápida é a polimerização, menor o tamanho da cadeia polimérica e mais rápido a reação termina. Já quando a reação é mais lenta, a cadeia polimérica torna-se maior, diminuindo a energia de ativação da reação. Isso é além de outros fatores, caracterizado pelo aumento da temperatura inicial de reação; diminuindo o tempo de iniciação, aumento da taxa de polimerização, produzindo grande quantidade de radicais livres, favorecendo mecanicamente a reação, onde a taxa de propagação deve ser maior do que a soma de todas as reações de terminação. A proporcionalidade, assim como a máxima taxa de polimerização, pode ser analisada na tabela 1 abaixo.

Tabela 1. Relação entre monômeros, suspensão e emulsão em diferentes temperaturas iniciais e seus respectivos tempo de indução, taxa máxima de polimerização e área do pico abaixo da curva de temperatura versus tempo.

	1/T (1/K)	t <sub>ind</sub> (min)	R <sub>p</sub> max (°C/min)	A pico (°C*min)
Mon_20C_15APS	0.003413	0.50	0.90	229.37
Mon_25C_15APS	0.003356	0.67	1.05	163.84
Mon_30C_15APS	0.003300	0.61	1.20	123.55
Mon_35C_15APS	0.003247	0.33	1.35	98.24
Mon_40C_15APS	0.003195	0.17	1.65	71.55
Susp_20C_15APS	0.003413	2.08	0.53	51.04
Susp_25C_15APS	0.003356	2.17	0.60	90.30
Susp_30C_15APS	0.003300	0.17	0.68	70.40
Susp_35C_15APS	0.003247	0.75	0.75	51.58
Susp_40C_15APS	0.003195	0.17	0.75	42.27
Emu_35C_45APS	0.003247	2.00	0.45	9.24
Emu_40C_45APS	0.003195	0.83	0.75	10.24
Emu_45C_45APS	0.003145	0.33	2.55	11.77
Emu_50C_45APS	0.003096	0.17	3.15	5.02

A performance da polimerização é altamente determinada pelo efeito da temperatura na taxa e grau de polimerização, sabendo-se que ao aumentar a temperatura de reação, geralmente aumenta-se a taxa de polimerização, portanto diminuindo o peso molecular do polímero. O valor médio do grau de polimerização  $X_n$ , ou seja, o valor médio de moléculas de monômero contidas em uma molécula de polímero, e a taxa de propagação de polimerização  $R_p$ , tornam difícil de mensurar o efeito complexo da influência da temperatura, além de que três outras taxas,  $k_d$  constante da dissociação catalítica,  $k_p$  constante de polimerização e  $k_t$  constante de terminação, influenciam em  $R_p$  e  $X_n$ . A relação entre as constantes de iniciação, propagação e terminação são expressas pela equação de Arrhenius, (A).

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (A)$$

Sendo A fator de frequência de colisão, E energia de ativação de Arrhenius, T temperatura em Kelvin e R a constante molar dos gases. A máxima taxa de polimerização pode ser calculada como o pico da integral da curva de temperatura por tempo. Aplica-se a equação de Arrhenius na figura 3.<sup>(4)</sup>

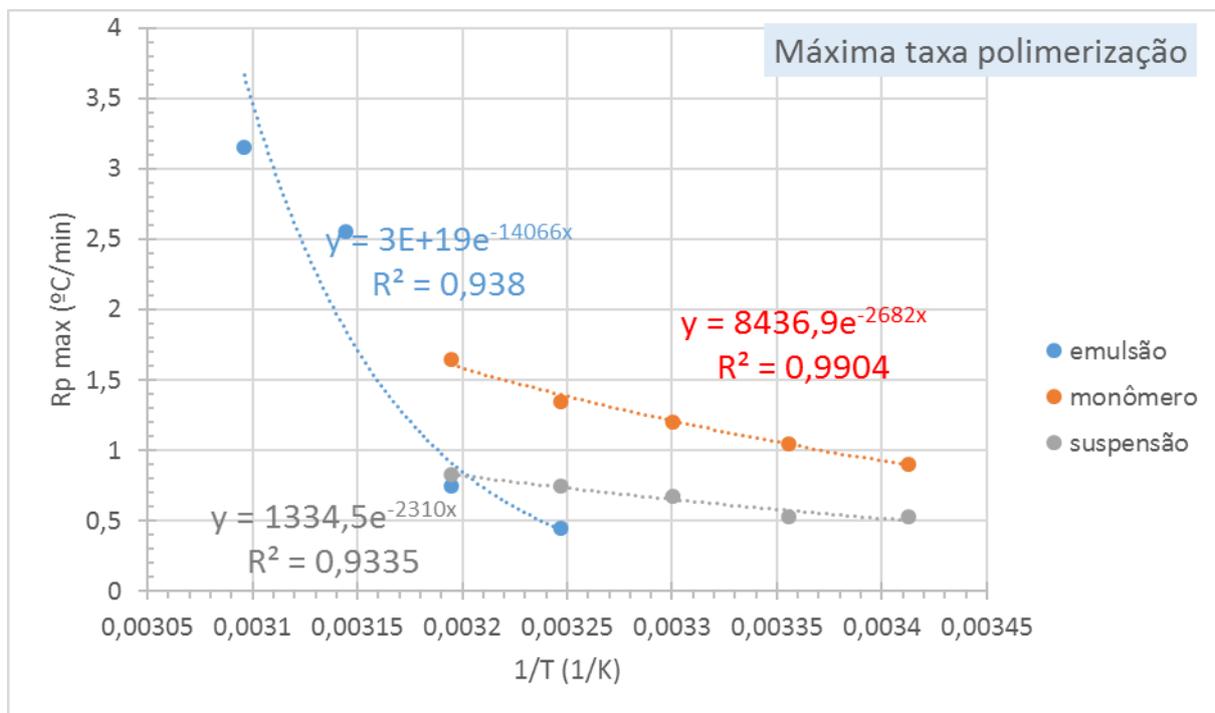


Figura 3 - Relação entre a máxima taxa de polimerização com o tempo de iniciação da reação de polimerização e suas respectivas linhas de tendência exponencial.

Através das curvas com linha de tendência exponencial, foi possível calcular a Energia de Ativação para o sistema de monômeros acrílicos, sendo:  $E_a$  solução de

monômeros 22,28 KJ/mol,  $E_a$  suspensão alumina 45% vol. sólidos 19,19 KJ/mol,  $E_a$  emulsão 30% vol. querosene 116,88 KJ/mol.

## CONCLUSÃO

Esse estudo revelou a influência de algumas das variáveis que influenciam na polimerização in situ de monômeros do sistema MAM-PEGDMA em solução aquosa, com adição de alumina e com adição de querosene. A temperatura tem forte influência na reação de polimerização, na energia de ativação e no tempo de iniciação da reação. Com a emulsão, ocorre mudanças significativas na dinâmica da reação de polimerização, resultando em maior energia de ativação para a polimerização. Tal fato ficou evidenciado pela necessidade de aumentar-se a concentração de iniciador químico adicionado para que a reação pudesse ocorrer. Esses resultados possibilitarão um melhor planejamento de experimentos visando a produção de cerâmicas celulares utilizando-se uma fase apolar como agente de sacrifício através do processo gelcasting de emulsões.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Centro Universitário da FEI pelo apoio e pela estrutura de laboratórios disponibilizada.

## REFERÊNCIAS

- (1) ODIAN, G. Principles of Polymerization, 3rd ed.; John Wiley and Sons: 1991; pp 198-91 e pp 510-523.
- (2) ELIAS, H. G., Macromolecules 2, Synthesis and Materials, 2nd ed. Plenum Press: London, 1984: pp 525-530 e pp 681-736.
- (3) ORTEGA, F. S. Produção e Caracterização de Espumas Cerâmicas Obtidas pelo Processo Gelcasting. 2002. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- (4) SEPULVEDA, P. BINNER, J.G.P, Evaluation of the in Situ Polymerization Kinetics for the Gelcasting of Ceramics Foams, , Chem. Mater., vol 13, 3882-3887, 2001.

## KINETIC STUDY OF POLYMERIZATION IN EMULSION CERAMIC FOR PRODUCTION OF CERAMIC CELLULAR BY GELCASTING

### ABSTRACT

*Among the various techniques for the manufacture of cellular ceramics some recent studies have explored the emulsification of a nonpolar phase in aqueous ceramic suspensions, acting as a sacrifice agent. The difficulty of this technique is to avoid the collapse of the cellular structure during the extraction of non-polar phase due to mechanical stresses that arise at this stage. This work proposes the gelling of the ceramic suspension by the in situ polymerization of organic monomers, giving good mechanical strength to the cell structure, so that may survive the extraction of the nonpolar phase. The polymerization kinetics was studied at different initial temperatures, calculating the enthalpy of reaction of pure monomer solution, after the addition of alumina as suspension and after emulsification as kerosene nonpolar phase. The results show a strong increase in the activation energy for polymerization after obtaining the emulsion compared to the monomer solution and suspension.*

Keywords: Gelcasting, cellular ceramic, emulsion, activation energy