

PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS ATRAVÉS DA POLIMERIZAÇÃO EM SEMISSUSPENSÃO, SUSPENSÃO E EMULSÃO

Marina Borsuk Fogaça

Fábio Furtado

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil.
marinaborsuk@hotmail.com, fabio.furtado1001@gmail

Heloise Sasso Teixeira

Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil.
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais – Universidade de Guadalajara, Guadalajara, México.
heloisesassoteixeira@gmail.com

Willian Nascimento Duarte

Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil.
willianduarte@ufpr.br

Talita Szlapak Franco

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil.
talitaszlapak@gmail.com

Thais Helena Sydenstricker Flores-Sahagun

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil.
tsydenstricker@gmail.com

Resumo: Compósitos poliméricos reforçados por nanocelulose despertam interesse devido a uma série de vantagens que estes materiais oferecem. As ligações químicas entre a nanocelulose e o polímero são fortes e conferem características físico-químicas únicas ao compósito. Além disto, existe outra vantagem em usar fibras lignocelulósicas, pois estas são biodegradáveis. Esses compósitos podem ser fabricados in situ ou ex situ. No caso da técnica ex situ, mistura-se a matriz polimérica a uma suspensão de nanocelulose. Embora seja a mais utilizada na fabricação de compósitos de nanocelulose, a técnica ex situ apresenta diversas desvantagens, tais como, maior tempo para formação do filme compósito e dispersão heterogênea da carga/reforço na matriz, tornando a interface polímero/nanocelulose mais fraca. Por meio da técnica in situ, a polimerização ocorre na presença das cargas de reforço, conferindo maior uniformidade de dispersão da nanocelulose na matriz polimérica, e, por consequência, promovendo uma interface mais forte. Considerando que na polimerização via semissuspensão e via suspensão a polimerização ocorre na fase orgânica, é necessário que a nanocelulose apresente uma superfície parcialmente hidrofóbica, o que pode ocorrer através de uma modificação química, ou com o uso de uma fibra hidrofóbica. A polimerização em emulsão apresenta diversas vantagens em comparação a outros métodos, dentre as quais se destaca a alta capacidade calorífica da água, que favorece as reações químicas envolvidas; a possibilidade de obtenção de polímeros com elevadas massas moleculares e melhorias nas suas propriedades. Além disso, benefícios econômicos e ambientais são proporcionados pela técnica de polimerização em emulsão, tais como geração de baixos resíduos voláteis devido à alta conversão do monômero atingida rapidamente e a dispensa de uso de solventes. A polimerização em suspensão é uma técnica classificada como polimerização heterogênea com emprego de água como meio de transferência de calor, solução de monômeros e aditivos dispersos por meio de agitação e agentes de suspensão em um meio contínuo insolúvel, com um ou mais monômeros solúveis na água e com um iniciador solúvel na fase orgânica. Neste trabalho será apresentada uma revisão contendo informações técnicas, como características físicas, químicas e procedimentais sobre o processo de polimerização através de três diferentes técnicas: emulsão, semissuspensão e suspensão, na presença de suspensões de nanocelulose para a formação compósitos reforçados com nanocelulose.

Palavras-chave: Nanocompósitos; Polimerização em Semissuspensão; Polimerização em Suspensão; Polimerização em Emulsão.

1. INTRODUÇÃO

Estudos de compósitos poliméricos reforçados com nanocelulose estão em ascensão desde o início do século XXI, não somente pelas vantagens econômicas e ambientais que este material oferece, mas também devido às propriedades mecânicas e biodegradabilidade que ela confere à matriz polimérica (Omran *et al.*, 2021). Além disso, os compósitos com nanocelulose podem ser aplicados em diversos setores industriais, como indústria farmacêutica, cosmética, embalagens, biomédica, automobilística, entre outras (Sharma *et al.*, 2019; Dufresne, 2017).

Para se obter um material compósito é necessário possuir uma matriz (polímero) e um reforço (nanocelulose) e a obtenção destes compósitos pode ocorrer de duas maneiras diferentes, *ex situ* ou *in situ*. Na primeira técnica a nanocelulose, normalmente em suspensão aquosa, é adicionada a matriz polimérica, enquanto na segunda é agregada a matriz polimérica durante a polimerização (Stumpf, 2016).

Devido à facilidade de desenvolvimento, a técnica *ex situ* é a mais utilizada para produção de compósitos, porém a técnica *in situ*, apresenta maior vantagem ao material, pois confere melhor dispersão do reforço na matriz, tornando as ligações polímero/nanocelulose mais fortes.

Considerando a grande variedade de nanocelulose que pode ser obtida a partir de diferentes matérias-primas tais como a madeira, resíduos agrícolas, animais, bactérias ou algas (Trache *et al.*, 2020) e por diferentes processos de obtenção (Vetani *et al.*, 2021), é possível preparar nanocompósitos *in situ* em uma única etapa. Além disso, na polimerização *in situ*, o nanocompósito é preparado em apenas uma etapa, enquanto que por outras técnicas, ao menos duas etapas são necessárias. A polimerização *in situ* pode ocorrer por via semissuspensão, suspensão ou emulsão, e cada uma delas é aplicada com diferentes finalidades, e apresentando diferentes vantagens entre si (Stumpf, 2016). Desta maneira neste trabalho será apresentado uma revisão bibliográfica contendo informações técnicas, características físico-químicas e procedimentos para obtenção de compósitos reforçados por nanocelulose através das técnicas de polimerização *in situ*.

2. POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO

A técnica de polimerização em suspensão foi desenvolvida por Hoffman e Delbruch em 1909 e vinte a trinta anos mais tarde Svec e colaboradores estudaram a síntese de partículas poliméricas usando a polimerização em suspensão de radicais livres. A técnica continuou sendo evoluída e estudada em diversos aspectos por diversos pesquisadores até a atualidade (Chaudhary e Sharma, 2019). Ela é classificada como uma técnica de polimerização heterogênea de acordo com Canevarolo Junior (2006), em que a água é empregada como meio de transferência de calor. Na polimerização por suspensão a solução de monômeros e aditivos é dispersa por meio de agitação e agentes de suspensão, em um meio contínuo insolúvel, sendo normalmente utilizada a água (Neves, 2002). O monômero é uma molécula com uma unidade de repetição e é a matéria-prima para a produção de polímeros (Canevarolo Junior, 2006).

Um sistema de polimerização, com dois ou mais monômeros insolúveis na água e iniciador insolúvel na fase orgânica, conta com uma fase aquosa contínua com forte agitação e uso de agentes de suspensão, denominados estabilizantes. Estabilizantes são usados para conter a coalescência de gotas orgânicas suspensas em fase aquosa e, assim, estabiliza a gota do polímero e evita que se torne uma substância pegajosa (MACHADO *et al.*, 2007).

O mecanismo de coalescência ocorre quando duas partículas entram em contato entre si e uma ponte líquida infinitesimal se forma e se expande até adquirir o tamanho das partículas. É muito comum se estudar o fenômeno de coalescência devido à importância de seu controle em muitos processos industriais. O controle da coalescência de gotas e partículas, sobretudo fluidodinâmicas, possui um interesse em aplicações potenciais na química, bioquímica e na ciência dos materiais (Simone e Donk, 2019).

Basicamente, a técnica de polimerização por suspensão consiste em uma quantidade predeterminada de monômeros, iniciador e solventes que são misturados e adicionados a uma quantidade de água com um estabilizador de suspensão dissolvido nele. A mistura resultante é então submetida a um misturador que gira em alta velocidade por um intervalo de tempo específico para a obtenção de partículas de tamanhos desejados (Coutinho *et al.*, 2000). Entre os exemplos de iniciadores usados em estudos está o peróxido de benzoíla e o iniciador 2,2-azobis-isobutironitrila (AIBN), enquanto que como estabilizante se usa o poli(álcool vinílico) (PVA) (Castanharo *et al.*, 2015).

Um sistema heterogêneo consiste em um líquido imiscível disperso em outro na forma de gotas cujo diâmetro costuma não exceder a 1 μm , em que na maioria dos casos possui uma estabilidade mínima que pode se acentuar com os usos de alguns aditivos como agentes tenso ativos, sólidos finamente divididos, entre outros (Gardon, 1968). A mistura heterogênea apresenta aspectos distintos quando observada tanto a olho nu como com a ajuda de microscópio. De acordo com Coutinho (1997) os diluentes usados no processo de polimerização em suspensão para a produção de copolímeros porosos podem ser classificados como solventes, não solventes ou de polímeros lineares que se utilizam de uma mistura dos dois deles para gerar diferentes perfis de distribuição de tamanhos de poros.

A solvatação é um processo químico que ocorre quando há dissolução de sólidos iônicos em substância polar, sem formar nova substância. O solvente trata-se do componente presente em maior quantidade ou um componente com fração molar próxima a da unidade ou muito maior que a de outros componentes, que nas mesmas condições de

temperatura e pressão se encontra no mesmo estado físico da solução, e que no processo de polimerização por suspensão geralmente corresponde à água, considerado um meio insolúvel, ou seja, ela é imiscível nas gotas de monômeros dispersas nela. A solvatação permite a fixação de moléculas do solvente por um íon ou uma partícula em solução. De acordo com Baeurle e Kroener (2004) os agentes de solvatação que desempenham papéis importantes em muitas aplicações tecnológicas são os sistemas micelares, que são amplamente usados como detergentes e funcionam como substâncias ativas em indústrias farmacêuticas, em extração de petróleo, assim como em sínteses orgânicas.

As micelas são definidas como estruturas globulares formadas a partir de agregados de moléculas anfipáticas com características polares e apolares simultaneamente dispersos em um líquido que constitui a fase de um coloide. Moléculas anfifílicas ou anfipáticas são aquelas que apresentam a característica de possuírem uma região hidrofílica, que é solúvel em meio aquoso, e uma região hidrofóbica, que é insolúvel em água. Os agregados de micelas são formados em suspensões aquosas de moléculas anfifílicas, em que as terminações hidrofóbicas das moléculas tendem a se juntar enquanto que as terminações hidrofílicas protegem-se resultando em micelas provenientes de influências externas por meio de forças repulsivas (Bauerle e Kroener, 2004).

A polimerização por suspensão é empregada apropriadamente para a obtenção de produtos da área biotecnológica e médica, bem como em partículas com morfologia controlada para uso em embolização vascular, como suporte para enzimas ou como cimento ósseo para tratamento de osteoporose e em cirurgias dentárias (Machado *et al.*, 2007). A técnica também é empregada na produção de copolímeros de estireno-divinilbenzeno (Coutinho *et al.*, 1997), na produção de compósitos poliméricos de estireno baseados em lignina (Victor *et al.*, 2017), de microesferas magnéticas a base de poli(metacrilato de metila-co-divinilbenzeno). As partículas poliméricas produzidas por polimerização em suspensão também são empregadas em separações cromatográficas, em resinas de troca iônica, em engenharia biomédica e biomecânica, em embalagens para uso doméstico e industrial, em componentes para a indústria eletroeletrônica, na automobilística e na indústria aeroespacial (Neves, 2002).

A técnica de polimerização por suspensão é adequada principalmente para a síntese de partículas poliméricas grandes entre 5 a 2.000 μm . Assim, a técnica de polimerização via suspensão se aplica à sintetização de polímeros como o poliestireno (PS), poli(cloreto de vinila) (PVC), o policloreto de alumínio (PAC), o poli(acetato de vinila) (PVA), a poliamida aniônica (PAM) e acrilatos solúveis em água (Chaudhary e Sharma, 2019).

Na técnica de polimerização em suspensão é misturada e adicionada uma quantidade predeterminada de monômeros, iniciador e solventes a uma quantidade de água contendo um estabilizante do processo de suspensão dissolvido nela. Logo em seguida, procede-se de uma agitação a alta velocidade durante um intervalo de tempo específico até que se obtenham partículas de um tamanho específico. Em seguida a polimerização é continuada como um sistema de polimerização por suspensão convencional. O método também permite não somente a produção de pequenas partículas como também estruturas porosas e propriedades de inchaço (Coutinho *et al.*, 2000). Neves (2002) explica que a polimerização em suspensão ocorre em massa, dentro de cada gotícula suspensa e que para isso exige uma agitação mecânica vigorosa e contínua, aliado a ação de estabilizadores que impedem a coalescência de gotículas viscosas de monômero do polímero em suspensão.

Em processos industriais, o reator costuma consistir em um vaso construído em aço inoxidável ou liga de alumínio ligado a tubulações de alimentação de monômeros, água destilada, iniciadores, solventes e estabilizantes e de saída dos produtos da polimerização em emulsão (partículas, pérolas, polímeros, copolímeros), que é fechada à pressão atmosférica. O reator é inicialmente aquecido pelo vapor proveniente de uma caldeira e em seu interior geralmente se encontra dois terços de seu volume preenchido de água destilada misturada a um iniciador e um catalizador. Durante o processo de polimerização em suspensão o reator é mantido constantemente aquecido e a sua temperatura depende das condições físico-químicas do polímero a ser produzido. Para a produção da poliácrlonitila a temperatura da reação deve se manter constante entre 55 a 60 °C, devido à polimerização de a acrlonitrila ser altamente exotérmica, o que libera bastante energia aquecendo muito a mistura no interior do reator. É necessário salientar que para cada processo de produção de um polímero, copolímero ou compósito as condições termodinâmicas podem se alterar dependendo se o processo é exotérmico ou endotérmico. Anexado ao reator está o misturador mecânico que possibilita a agitação da mistura e mantém a viscosidade da suspensão (IGTPAN, 2021).

A combinação da forte agitação mecânica e a adição de estabilizantes mantém a dispersão em suspensão na fase aquosa de um ou mais monômeros contendo iniciadores da reação de polimerização. Durante a manutenção dessa suspensão as gotas de monômero são convertidas de um estado líquido de alta mobilidade, migrando de um estado altamente viscoso em cerca de 20 a 60% das partículas e a um estado de polímeros sólidos em mais de 70% delas (uma parcela das partículas pode permanecer em um estado viscoso). No processo o estabilizante cumpre o papel inicialmente de evitar a coalescência das gotas e posteriormente estabilizar as partículas de polímero no momento em que se evidencia o efeito gel. Um procedimento importante na técnica de polimerização por suspensão é o controle final da distribuição do tamanho das partículas, cujo diâmetro de interesse situa-se entre 50 e 2.000 μm . O diâmetro exato das partículas depende de variáveis, tais como o tipo de monômero, a concentração de estabilizante, as condições de agitação (velocidade de rotação e vibrações) e a geometria do reator (Neves, 2002).

Um exemplo de nanocompósito produzido por meio da polimerização em suspensão foi realizado por Huang e Brittain (2001), que produziram nanocompósitos de polimetacrilato de metila reforçado com camadas de silicato modificadas com cadeia alquil. Para isso eles adicionaram um grama de silicato para cada 100 ml de água destilada

purgada com argônio. A experiência deles foi realizada com aquecimento de 60 °C com a mistura sob agitação mecânica durante toda a noite. Eles adicionaram 20% p/p de cloreto de n-deciltrimetilamônio em 10 ml de água, de forma gota-a-gota, seguido da mistura de 20 ml de monômero de metacrilato de metila e 0,094 g de iniciador AIBN. Em geral, eles fizeram a polimerização em suspensão com o iniciador modificado com silicato e com comonômero modificado com silicato. Assim, eles usaram três diferentes modificadores para a camada de silicato: (1) cloreto n-deciltrimetilamônio, (2) 2,2-azobis(hidrocloreto de isobutilamida) e (3) cloreto de [2-(metacriloxi)etil]trimetilamônio. Eles notaram que o primeiro modificador foi o que apresentou a maior diferenciação na estrutura antes e depois do processo de fusão, enquanto que com o uso dos outros modificadores não apresentou mudanças significativas. A estabilidade térmica dos nanocompósitos diferiu pouco com o uso de diferentes modificadores, sendo a primeira técnica a que apresentou um resultado pouco melhor.

Outros trabalhos que produziram nanocompósitos com o uso da técnica de polimerização em suspensão foram realizados por Wang *et al.* (2019), que produziram nanocompósitos de poli(cloreto de vinila) via produção intercalada *in situ* com a técnica de polimerização em suspensão em combinação com outros quatro sais ácidos carboxílicos orgânicos contendo íons termicamente estáveis de lantânio; por Ballner *et al.* (2016), que usaram nanofibras lignocelulósicas reforçando o poliestireno; por Liu *et al.* (2013), que trabalhou com hidrogéis nanocompósitos de poli(ácido acrílico) com a técnica de polimerização em suspensão reforçando uma espécie de argila chamada atapulgita e de nanocompósitos de poli(acetato de vinila) reforçados por microesferas de prata; por Liu *et al.* (2010), em que nanopartículas de óxido de ferro (Fe₂O₃) foram utilizadas como estabilizantes durante a polimerização em suspensão para a confecção de hidrogéis magnéticos com estruturas supra coloidais; e por Clarke *et al.* (2009), que confeccionaram nanocompósitos de polimetacrilato de metila reforçados por argila.

A técnica de polimerização em suspensão pode ser usada para uma variedade de monômeros e seus reforços, em formatos de nanopartículas, nanoesferas ou nanofibras. Frações mássicas de reforços giram em torno de 1 a 5%, que atribui vantagens aos nanocompósitos, como a capacidade de pequenas quantidades de nanopartículas resultar em melhorias significativas em propriedades mecânicas, térmicas, condutivas e elétricas por apresentarem área de superfície elevada. Com isso, há uma melhor promoção da dispersão na matriz polimérica e uma melhoria nas propriedades físicas do compósito que dependem da homogeneidade do material. Os nanocompósitos de matriz polimérica podem encontrar uma vantagem no compromisso entre um baixo custo, devido a menor fração mássica de reforço e um elevado nível de desempenho (Esteves *et al.*, 2004).

3. POLIMERIZAÇÃO EM SEMISSUSPENSÃO

A técnica de polimerização em semissuspensão ou massa-suspensão ocorre em dois momentos: primeiramente, quando a conversão do monômero encontra-se entre 25%-30% e é perceptível a formação de uma mistura reacional viscosa; após essa etapa, observa-se a atuação da fase aquosa (água + estabilizantes) promovendo as conversões seguintes e, então, a obtenção do polímero. O processo de conversão diante da técnica empregada pode ser conduzido de forma contínua ou em batelada (Machado *et al.*, 2007).

Quando comparada à técnica de polimerização em suspensão, o processo em semissuspensão se diferencia da primeira por substituir as primeiras etapas por um processo em que não ocorre suspensão, de forma que elimina possíveis situações indesejadas associadas à transferência de massa na fase inicial da polimerização em suspensão. Desse modo, a polimerização em semissuspensão ocorre em duas etapas. A primeira é caracterizada por uma polimerização em massa e a segunda já agrega características inerentes ao processo de suspensão em si (Mahabadi e Wright, 1996).

De acordo com Yan e colaboradores (1991), a primeira etapa é constituída pela mistura do monômero, do iniciador e de outros componentes necessários à polimerização que são preparados usando um mecanismo de polimerização sem caracterizá-la como suspensão. Essa mistura, posteriormente, será suspensa na fase contínua e a suspensão resultante será polimerizada para finalizar a conversão.

A dispersão, viscosidade e a concentração do polímero da mistura reacional semipolimerizada produzida na primeira etapa representam itens importantes com função de controle sobre a taxa de transferência de massa entre as gotículas e entre as partículas que ocorre na etapa posterior. Logo, quando observada a cinética da técnica de polimerização em semissuspensão, nota-se uma semelhança à técnica de polimerização em massa. Isso acontece porque as gotículas que são semipolimerizadas possuem tamanho relativamente grande e suficiente para que existam sucessivas cadeias em crescimento simultaneamente (Dowling e Vincent, 2000).

A polimerização em massa é uma técnica considerada simples e menos sensível a efeitos contaminantes (Benbachir e Benjelloun, 2001). No entanto, uma certa dificuldade de controle da reação devido ao aumento da viscosidade e da temperatura pode acontecer. Logo, quando a viscosidade do meio se torna alta, a mobilidade das cadeias é reduzida, podendo acarretar radicais ativos que tenham menor probabilidade de apresentar uma estrutura adequada à fase de terminação, observando-se, então, o efeito “*Trommsdrfff*” ou efeito gel (Hukkanen *et al.*, 2007). Porém, o monômero adquire maior facilidade para se difundir através do meio viscoso e, assim, voltar a integrar-se ao terminal ativo da cadeia. Portanto, simultaneamente, acontece a redução da velocidade da terminação e o aumento da velocidade de propagação (Araújo, 2000).

De acordo com Crowley e Choi (1996), o efeito gel está associado ao aumento da viscosidade do meio quando determinadas porcentagens de conversões do monômero se encontram entre 20%-40%, porque a mobilidade das cadeias é afetada por essa alta viscosidade.

As polimerizações em suspensão e semissuspensão podem ser divididas em duas fases: a primeira compreende o início da reação até um limite de conversão que dá início à obtenção das primeiras partículas do polímero. Nessa fase, ocorre a transferência de massa inter e intrapartículas. A segunda fase acontece após o enrijecimento do polímero e segue até atingir 100% de conversão (Coan, 2008).

4. POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO

Outra técnica de polimerização de grande relevância comercial, tecnológica e científica, a polimerização em emulsão, foi desenvolvida durante a Segunda Guerra Mundial, como alternativa para a fabricação de borrachas sintéticas, devido à necessidade de substituição da borracha natural (Yamak, 2013).

Atualmente, a polimerização em emulsão está presente em grande parte dos processos industriais, para obtenção de produtos tais como cosméticos, alimentos, adesivos, fármacos, etc. Na polimerização em emulsão, que é realizada por meio da dispersão de um fluido em outro fluido imiscível, um dos fluidos torna-se a fase dispersa, enquanto o outro a fase contínua. Emulsões são produzidas tipicamente com óleo em água (sendo o óleo a fase dispersa), água em óleo (sendo a água a fase dispersa) ou água em água (havendo duas fases contendo solutos imiscíveis). Para que a polimerização ocorra, é necessária a agitação, homogeneização ou ultrassonicação, por exemplo, para que se promova cisalhamento de alta energia, e dessa forma, gotas de uma das fases sejam dispersas na fase contínua. Também é necessária a estabilização da interface das gotas, que pode ser atingida com a adição de surfactantes, cujas moléculas anfífilas tendem a diminuir a sua tensão superficial (Kedzior *et al.*, 2020).

Os mecanismos da polimerização em emulsão são descritos em intervalos. No primeiro intervalo (iniciação), ocorre a nucleação de partículas inchadas pelo monômero; o número de partículas formadas nesta etapa se mantém nas demais. No segundo intervalo (propagação), as partículas crescem, enquanto as gotas de monômero diminuem até desaparecerem. No terceiro e último intervalo (terminação) se dá a etapa final da polimerização, na qual se observa um aumento da viscosidade, decorrente do efeito gel dentro das partículas (Yamak, 2013).

As equações a seguir, de acordo com Yamak (2013), descrevem os intervalos mencionados.

Durante a iniciação, o iniciador se decompõe em radicais livres primários e em seguida estes convertem o monômero em um radical em crescimento. Para o método mais comum, no qual se inicia termicamente a reação de polimerização, ocorre dissociação homolítica de uma ligação simples do iniciador, originando um par de radicais livres ($R\bullet$), conforme mostrado a seguir:



em que k_d representa a constante da taxa de dissociação do iniciador.

A taxa de dissociação (R_d) do iniciador pode ser descrita por:

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

sendo f e $[I]$ a eficiência e a concentração do iniciador, respectivamente. O fator 2 deve-se à formação de dois radicais livres para cada molécula de iniciador.

Os radicais livres originados durante a iniciação reagem com a primeira molécula de monômero (M), iniciando a formação da cadeia polimérica, que pode ser representada por:



em que k_i se refere à constante da taxa de iniciação.

A taxa de iniciação (R_i) é igual à taxa de dissociação do iniciador, portanto:

$$R_i = 2f k_d [I] \quad (4)$$

Durante a propagação elevado número de moléculas de monômero (n) é adicionado aos centros ativos ($RM\bullet$) para que então ocorra o crescimento da cadeia polimérica, representado por:



sendo k_p a constante da taxa de propagação.

A taxa de polimerização (R_p) é dada por:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_i [R \bullet] [M] + k_p [M \bullet] [M] \quad (6)$$

onde $[R \bullet]$, $[M]$ e $[M \bullet]$ representam, respectivamente, a concentração dos radicais livres primários, a concentração do monômero e a concentração total de cada tamanho de radicais de cadeia.

Comparativamente à quantidade de monômeros consumidos durante a propagação, a quantidade de monômeros consumidos durante a iniciação é bem menor, portanto, a taxa de polimerização pode ser simplificada da seguinte forma:

$$R_p = k_p [M \bullet] [M] \quad (7)$$

Durante a terminação há dois mecanismos principais de término do crescimento da cadeia polimérica, a recombinação e a desproporção.

Na recombinação, duas cadeias em crescimento ($P_n \bullet$ e $P_m \bullet$) resultam em uma única molécula de polímero, como mostrado a seguir:



sendo k_{tc} a constante da taxa para terminação por recombinação.

Na desproporção, uma das cadeias em crescimento retira da outra um átomo hidrogênio, deixando-a, dessa forma, com um grupo final insaturado. Como resultado dessa reação, têm-se uma molécula com polimérica saturada e outra insaturada.



sendo k_{td} a constante da taxa para terminação por desproporção.

Além destes dois tipos de terminação, há a possibilidade de ocorrerem reações por transferência de cadeia, nas quais um átomo removido por constituintes da mistura, ou a adição de alguma substância tais como inibidores ou retardadores, promovem a formação de um novo radical sem habilidade de propagação da cadeia.



em que $T-A$ representa o agente de transferência de cadeia (que pode ser uma das seguintes substâncias: iniciador, polímero, monômero, impurezas, solventes, aditivos) e $A \bullet$ representa o novo radical formado.

A equação de estado estacionário, na cinética de polimerização, representa a igualdade entre a taxa de geração de radicais livres e a sua taxa de desaparecimento, dada por:

$$R_i = R_t = -\frac{d[R \bullet]}{dt} = 2k_t [M \bullet]^2 \quad (11)$$

Rearranjando-se a Equação (11), tem-se:

$$[M \bullet] = \left(\frac{R_i}{2k_t} \right)^{1/2} \quad (12)$$

Combinando-se a Equação (12) com a Equação (7), pode-se obter a taxa de polimerização (R_p), dada por:

$$R_p = k_p [M]_p \left(\frac{R_i}{2k_t} \right)^{1/2} \quad (13)$$

Percebe-se, rearranjando-se a Equação (13) com a Equação (4), que a taxa de polimerização depende da raiz quadrada da concentração de iniciador:

$$R_p = k_p [M]_p \left(\frac{f k_d [I]}{k_t} \right)^{1/2} \quad (14)$$

No caso de monômeros relativamente insolúveis em água, tais como estireno e butadieno, a taxa de polimerização pode ser calculada por meio da seguinte equação:

$$R_p = k_p [M]_p \left(n N_p / N_A \right) \quad (15)$$

em que k_p , $[M]_p$, n e N_A representam, respectivamente, a constante da taxa de propagação, a concentração de monômero nas partículas, o número médio de radicais livres por partícula e o número de Avogadro.

O estado inicial de uma reação de polimerização em emulsão pode ser descrito como uma mistura homogênea, sendo o monômero (de 40 a 60 %vol., que aliás, precisa ser ao menos parcialmente solúvel em água, o que pode ser considerado uma desvantagem para este processo), a água (de 60 a 40 %vol.), um emulsificante e um iniciador em geral solúveis em água, os seus principais componentes. O mecanismo de formação das partículas é o de entrada de radicais oligoméricos nas micelas inchadas de monômeros, para então se formarem as partículas de polímero. Como estado final do produto polimérico, denominado látex ou látex sintético, têm-se partículas de polímero de 50 a 300 nm, suspensas em água por meio da ação de um surfactante. Emulsões em geral são turvas ou brancas em decorrência do efeito *Tyndall*, porém podem ser transparentes caso as gotas sejam menores que 100 nm (Kedzior *et al.*, 2020).

A polimerização em emulsão apresenta diversas vantagens em comparação a outros métodos, dentre as quais destacam-se a alta capacidade calorífica da água, que favorece as reações químicas envolvidas; a possibilidade de obtenção de polímeros com elevados pesos moleculares, melhorando as suas propriedades; além dos benefícios econômicos e ambientais proporcionados por esta técnica, tais como geração de baixos resíduos voláteis devido à alta conversão do monômero atingida rapidamente, e a dispensa de uso de solventes (Bruyn, 1999).

Outra vantagem é o menor tamanho das partículas poliméricas, comparadas àquelas produzidas por meio das técnicas de polimerização em suspensão ou em dispersão, por exemplo. Partículas poliméricas menores conferem maior estabilidade coloidal final, sendo assim, preferíveis. Ressaltando que emulsões instáveis em geral tendem a apresentar cremosidade, separação de fases, sedimentação, etc., e as causas dessa instabilidade podem ser associadas também a ciclos de variação de temperatura e/ou altas concentrações da fase dispersa. Uma emulsão idealmente uniforme apresenta gotas pequenas, baixa polidispersividade e não sofre alterações consideráveis ao longo do tempo (Kedzior *et al.*, 2020).

O processo de polimerização em emulsão pode ser contínuo, semicontínuo ou descontínuo, a depender de qual maneira os reagentes são adicionados. No processo contínuo tanto os componentes são adicionados, como o látex obtido é retirado continuamente. No processo semicontínuo (ou de semibatelada) alguns dos componentes são adicionados continuamente. E no processo descontínuo, mais utilizado para produção em pequena escala, todos os reagentes são adicionados no início, para que a polimerização ocorra em um sistema fechado, no qual se controla a temperatura (Gossler, 2020).

Em emulsões convencionais o tamanho das gotas varia de 10 a 100 μm , enquanto em miniemulsões, também denominadas nanoemulsões possuem tamanhos nanométricos. É importante salientar que miniemulsões são diferentes de microemulsões (que também apresentam dimensões nanométricas, variando de 1 a 100 nm), porém, microemulsões são termodinamicamente estáveis e ocorrem espontaneamente, ou seja, sem necessidade de fornecimento de energia. Emulsões *Pickering*, que pertencem a outra categoria de emulsões, são descritas como aquelas nas quais se utilizam

partículas sólidas (denominadas estabilizadores *Pickering*) para estas estabilizarem a interface óleo-água, pela adsorção de pequenas partículas, não necessitando serem anfifílicas, no entanto, requerem molhabilidade parcial em ambas as fases. Celuloses nanofibriladas vêm sendo utilizadas como estabilizadores *Pickering*; por não terem geometria esférica podem formar redes na interface ou na fase contínua, requerendo, dessa forma, menores concentrações destes componentes (Kedzior *et al.*, 2020).

Uma alternativa para produção de compósitos e nanocompósitos poliméricos se dá pela polimerização do monômero em emulsão na presença de uma suspensão de celulose (Carvalho, Trovatti e Casale, 2018).

Nozaki e Lona (2021) compararam compósitos obtidos via polimerização em emulsão e compósitos produzidos por meio de mistura simples, reforçados com nanocristais de celulose (CNC) ou celulose microfibrilada (MFC), em termos de resistência mecânica, permeabilidade de vapor d'água e degradação térmica. Para o compósito PVA/CNC produzido via emulsão, a resistência à tração foi 20 vezes maior que para os outros compósitos, cujos valores foram similares. Para todos os compósitos percebeu-se maior permeabilidade de vapor d'água em comparação com o polímero puro, o que pode ser atribuído à natureza hidrofílica da celulose. A maior permeabilidade foi observada no compósito com MFC produzido via emulsão, segundo os autores provavelmente devido à interação menos compacta entre a matriz polimérica e MFC, possibilitando uma maior difusão através do filme formado. Quanto à degradação térmica, ao contrário do esperado, os compósitos produzidos via emulsão não tiveram a maior estabilidade térmica, apesar de apresentarem melhor dispersão da celulose decorrente desta técnica de polimerização. O que se observou foi que a adição de CNC ou MFC melhorou a estabilidade térmica na condição de 50% de perda de massa. Para os compósitos produzidos por mistura simples, o tipo de celulose não interferiu, no entanto, para os compósitos produzidos por emulsão MFC tiveram resultados melhores em comparação com CNC, o que pode ser atribuído à temperatura de degradação da MFC pura, que é maior que da CNC pura.

Fujisawa *et al.* (2019) desenvolveram uma emulsão *Pickering* a partir de monômero de divinilbenzeno e celulose nanofibrilada (CNF), obtida a partir de celulose de madeira, atuando como estabilizadora *Pickering*. Obtiveram-se micropartículas de polímero envoltas em cascas ultrafinas de CNF com diâmetro médio igual a 3 μm . A dispersabilidade dessas micropartículas foi considerada satisfatória, tendo-se em vista seu potencial zeta de $-46,7 \pm 0,5$ mV, além disso, foi observada boa estabilidade ao longo do tempo. As propriedades mecânicas do material foram avaliadas por meio de ensaios de microcompressão, e os resultados mostraram melhor desempenho em comparação ao de micropartículas de estireno-divinilbenzeno, reportadas em estudo anterior. Os autores consideraram o potencial desse material para aplicações biomédicas, devido às suas propriedades de carregamento e de liberação de fármacos sensíveis ao pH.

Gestranian *et al.* (2021) produziram emulsões para impressão 3D de poliestireno contendo CNF como estabilizador *Pickering* e metilcelulose (MC) como coemulsificante, o que permitiu a remoção de água mais facilmente e a formação de uma pasta com gotas de poliestireno envoltas em CNF e MC. O teor de sólidos observado para a pasta seca foi de aproximadamente 20%, substancialmente superior ao da dispersão de CNF original, que foi de 1,7% em peso. A pasta obtida por meio da polimerização em emulsão *Pickering*, a partir de testes realizados em impressão de pequenos objetos, segundo os autores, mostrou que a rota adotada pode ser promissora para a produção de materiais compósitos, a partir de uma otimização dos métodos aplicados.

Ma *et al.* (2021) prepararam emulsões com óleo de *jatropha* e nanocelulose dialdeído em polimerização de ácido acrílico, para possíveis aplicações como engraxantes de assentos de couro para automóveis. O couro engraxado mostrou melhores valores de resistência mecânica e de estabilidade térmica em comparação ao não engraxado. Os melhores resultados foram observados para a carga de nanocelulose igual a 1,5% em peso, sendo 24,3 MPa, 62,2 N/mm e 95,4°C, a resistência à tração, a resistência ao rasgo igual e a de e temperatura de desnaturação, respectivamente. Os autores observaram também valores adequados de nebulização e de biodegradabilidade, demonstrando o potencial desse método para a produção de engraxantes poliméricos para couro ecológicos.

Coloides e processo de coagulação são outros dois temas que envolvem a polimerização em emulsão. Os coloides são minúsculas partículas com uma faixa de tamanho entre 1 nm a 0,1 μm responsáveis por causar cor e turbidez. Como as partículas coloidais não sedimentam, elas não podem ser removidas por processos de tratamento físicos convencionais (Wimmer, 2007).

Partículas coloidais costumam apresentar uma área específica muito alta e basicamente seu comportamento na suspensão costuma ser determinado na maioria das vezes pelas suas propriedades de superfície. Elas tendem a serem termodinamicamente estáveis e denominadas coloides reversíveis, que inclui as micelas de detergente ou sabão, proteínas, amidos e alguns polímeros de grandes cadeias. Os coloides termodinamicamente instáveis são conhecidos por coloides irreversíveis e nesse grupo fazem parte argilas, óxidos metálicos, micro-organismos, entre outros que estão sujeitos à coagulação. A coagulação dos coloides pode se dar de forma rápida ou lenta. De acordo com a cinética da coagulação, um sistema coloidal pode se apresentar estável ou instável. Um sistema coloidal cineticamente estável é um sistema irreversível ou termodinamicamente instável, sendo desprezível a coagulação, ao contrário do sistema coloidal cineticamente instável que é um sistema coloidal reversível que faz com que a coagulação seja significativa (Wimmer, 2007). Um exemplo de ganho entre coloides e polímeros obtido por polimerização em emulsão são as borrachas originadas do látex, por intermédio da técnica conhecida como enxofre coloidal, na qual há precipitação do enxofre de

soluções coloidais, em que é obtido um tipo de enxofre com partículas muito pequenas e é usado em processos de vulcanização. O enxofre coloidal é produzido por moagem em moinhos de coloides (Caetano, 2022).

A coagulação é uma técnica bastante empregada, inclusive na purificação de água potável para a eliminação de compostos de carbono orgânico e nitrogênio orgânico, ambos dissolvidos (Lee e Westerhoff, 2006). Um coloide pode ser classificado como sol, quando uma partícula em fase sólida está dispersa em uma fase líquida, ou de uma fase sólida em outra sólida; emulsão, pela dispersão de um líquido em outro líquido; ou aerossol, quando um líquido ou sólido está disperso em um gás. Quando a água é solvente, o sólido pode ser hidrófobo ou hidrófilo. Coloides hidrófobos são os que repelem a água, com uma fase dispersa no material insolúvel em água, enquanto que coloides hidrófilos são solúveis em água, com a capacidade de atrair para si moléculas do meio dispersivo, formando uma película protetora que torna o coloide bastante estável e dificulta sua coagulação. Coloides presentes em água geralmente possuem carga elétrica negativa que atrai íons de carga positiva, que forma uma capa de íons aderidos em torno da sua superfície e circundada por uma camada externa difusa que se mantém próxima à superfície da partícula devido às forças eletrostáticas (Wimmer, 2007).

Na coagulação, o coagulante é o produto químico adicionado para desestabilizar as partículas coloidais de modo que possa formar o floco. Assim, a coagulação tem por finalidade desestabilizar partículas coloidais de modo que a partícula possa crescer em decorrência das colisões entre partículas. O coagulante exerce a função de desestabilizar a suspensão coloidal de modo a reduzir todas as forças atrativas, abaixando a barreira de energia e permitindo partículas de se agregarem (Wimmer, 2007). Entre os exemplos de coagulantes tem-se o policloreto de alumínio comercial e o sulfato de alumina. Os sais inorgânicos de metais multivalentes, como é o caso do alumínio, costumam ser usados como coagulantes em grandes doses por alcançar eficiente remoção de turbidez. Porém, como consequência, volumes substanciais de lodo de hidróxidos metálicos são produzidos, repercutindo em um grande desafio (Ferasat, 2020).

A fim de comparar as técnicas supracitadas, a Fig. 1 ilustra as diferenças na iniciação, crescimento e etapa final do processo conforme o sentido da flecha.

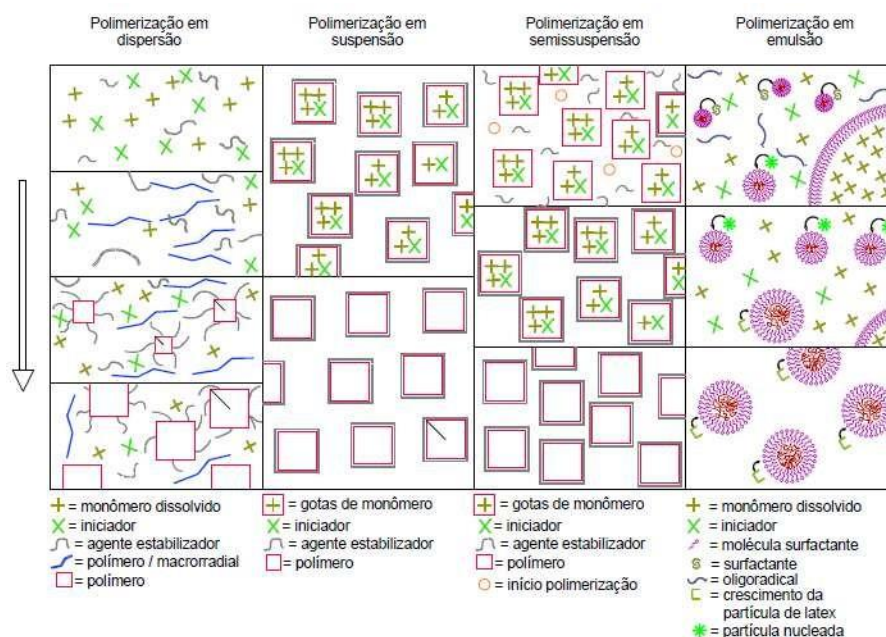


Figura 1. Representação dos processos de polimerização em dispersão, suspensão, semissuspensão e emulsão
(Adaptado de Kedzior *et al.*, 2021; Azevedo e Pinto, 2019)

Conforme observado na Fig. 1, a polimerização em dispersão, assim como a polimerização em suspensão e semissuspensão apresentam inicialmente o monômero dissolvido, o agente estabilizador e o iniciador, com a diferença que na suspensão as gotas de monômero são mais proeminentes desde o início e o processo passa por menos etapas. A polimerização em semissuspensão passa por uma etapa inicial de polimerização em massa e depois se assemelha à polimerização em suspensão. A polimerização em dispersão requer mais etapas e se dá de forma mais gradual, com formação de polímeros macrorradiais antes das gotas de polímeros, embora seja uma espécie de polimerização em suspensão. No caso da polimerização em emulsão mistura-se água, emulsificante e monômero sob agitação e aquecimento, formando-se uma emulsão onde gotas de monômero se encontram dispersas. O emulsificante, atingindo determinada concentração, tem suas moléculas agregadas, formando micelas. Essa micela cerca a gota de monômero, que contém várias moléculas de monômero. Ao se adicionar o iniciador, este se decompõe termicamente, gerando radicais livres, que por sua vez entram na gota de monômero para iniciar a polimerização. O radical livre liga-se ao monômero, gerando outro radical livre, e assim sucessivamente, ocorrendo então a propagação da cadeia. A reação termina quando um polímero é formado (Kedzior *et al.*, 2021; Azevedo e Pinto, 2019).

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A polimerização em semissuspensão, em suspensão e em emulsão, processos *in situ*, na presença de nanocelulose, um material biodegradável e de fonte renovável, permite a obtenção de nanocompósitos com uma ampla gama de aplicações, dependendo da técnica de polimerização empregada e da matriz polimérica selecionada. Na polimerização *in situ* o nanocompósito pode ser preparado em uma única etapa, além de favorecer a dispersão da nanocelulose na matriz.

O presente artigo apresentou informações técnicas, tais como características físicas, químicas e procedimentais sobre os processos de polimerização mencionados, que podem vir a serem aplicadas na produção de nanocompósitos com nanocelulose de diversas fontes e que futuramente poderão ser aprimoradas e contribuir para desenvolvimento de novos produtos e pesquisas.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pelas bolsas de doutorado dos três primeiros autores e pela bolsa de mestrado do quarto autor, e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pela bolsa da sexta autora.

7. REFERÊNCIAS

- Araújo, P. H. H. & Pinto, J. C. - Braz. J. Chem. Eng., 17, p.383 (2000).
- Baeurle, S. A. e Kroener, J., 2004. Modeling effective interactions of micellar aggregates of ionic surfactants with the Gauss-core potential. *Journal of Mathematical Chemistry*, Vol. 36, p. 409-421.
- Ballner, D., Herzele, S., Keckes, J., Edler, M., Griesser, T., Saake, B., Liebner, F., Potthast, A., Paulik C. e Gindl-Altmutter, W., 2016. Lignocellulose nanofiber-reinforced polystyrene produced from composite microspheres obtained in suspension polymerization shows superior mechanical performance. *Applied Materials & Interfaces*, Vol. 21, p. 13520-13525.
- Benbachir, M. Investigation of free radical polymerization using diperoxyesters as bifunctional initiators, 2008. Elsevier: Polymer, Vol. 42, p. 7727-7738.
- Bruyn, H., 1999. *The emulsion polymerization of vinyl acetate*. Tese de doutorado, The University of Sydney, Sydney.
- Caetano, M. J. L., 2022. CTB Borracha. Enxofre coloidal. 26 Out. 2022 < <https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/materias-primas/agentes-de-vulcanizacao/enxofre-coloidal/>>.
- Canevarolo Junior, S.V., 2006. *Ciência dos Polímeros: um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros*. Artliber Editora, São Paulo, 2ª edição.
- Carvalho, A.J.F., Trovatti, E. e Casale, C.A, 2018. Polystyrene/cellulose nanofibril composites: Fiber dispersion driven by nanoemulsion flocculation in the presence of a fiber or nanofiber suspension. *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 272, p. 387-394.
- Castanharo, J. A., Ferreira, I. L. M., Costa, M. A. S., da Silva, M. R., da Costa, G. M. e de Oliveira, M. G., 2015. Microesferas magnéticas à base de poli(metacrilato de metila-co-divinilbenzeno) obtidas por polimerização em suspensão. *Polímeros*, Vol. 25, p. 01-11.
- Chaudhary, V. e Sharma, S., 2019. Suspension polymerization technique: parameters affecting polymer properties and application in oxidation reactions. *Journal of polymer research*, Vol. 26, p. 01-12.
- Clarke, N., Hutchings, L. R., Robinson, I., Elder, J. A. e Collins, S. A., 2009. Suspension polymerization of poly(methyl methacrylate)/clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 113, p. 1307-1315.
- Coan, T. Manipulação da distribuição do tamanho de partículas do poliestireno produzido em semi-suspensão.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.
- Coutinho, F. M. B., Alves, G. M., Neves, M. A. F. S., Dias, M. L. e Chagas, B. S., 2000. Modified suspension polymerization of styrene-divinylbenzene for application in size exclusion chromatography. *Macromolecular Symposia*, Vol. 151, p. 399-405.
- Coutinho, F. M. B., Neves, M. A. F. S. e Dias, M. L., 1997. Porous structure and swelling properties of styrene – divinylbenzene copolymers for size exclusion chromatography. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 65, p. 1257-1262.
- Crowley, T. J. & Choi, K. - J. Proc. Cont., 6, p.119 (1996).
- Dowding, P. J. & Vicent, B. - Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp., 161, p.259 (2000).
- Dufresne, A. Cellulose nanomaterial reinforced polymer nanocomposites. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 1. maio 2017. Elsevier Ltd.
- Esteves, A. C. C., Barros-Timmons, A. e Trindade, T., 2004. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. *Química Nova*, Vol. 27, p. 798-806.
- Ferasat, Z., Panahi, R. e Mokhtarani, B., 2020. Natural polymer matrix as safe flocculant to remove turbidity from kaolin suspension: performance and governing mechanism. *Journal of Environmental Management*, Vol. 255, p. 01-10.

- Fuzisawa, S., Togawa, E., Kuroda, K., Saito, T. e Isogai, A., 2019. Fabrication of ultrathin nanocellulose shells on tough microparticles via an emulsion-templated colloidal assembly: towards versatile carrier materials. *Nanoscale*, Vol. 11, p.15004-15009.
- Gardon, J. L., 1968. Emulsion polymerization I. recalculation and extension of the Smith-Ewart Theory. *Journal of Polymer Science: Part A-1*, Vol. 6, p. 623-641.
- Gestranius, M., Kontturi, K.S., Mikkelsen, A., Virtanen, T., Schirp, C., Cranston, E.D., Kontturi, E. e Tammelin, T., 2021. Creaming layers of nanocellulose stabilized water-based polystyrene: high-solids emulsions for 3D printing. *Frontiers in Chemical Engineering*, Vol. 28, p.1-12.
- Gossler, F.S., 2020. *Avaliação do uso do amido como emulsificante na polimerização em emulsão de poli(acetato de vinila) em adesivos*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- Huang, X. e Brittain, W. J., 2001. Synthesis and characterization of PMMA nanocomposites by suspension and emulsion polymerization. *Macromolecules*, Vol. 34, p. 3255-3260.
- Hukkanen, E.J., VanAntwerp, J.G., Braatz, R.D. (2007). Identification and Control of Polymerization Reactors. In: Sánchez Peña, R.S., Cayuela, V.P., Casín, J.Q. (eds) Identification and Control. Springer, London.
- IGTPAN, 2021. Instituto Granado de Tecnologia da Poliacrilonitrila. Polimerização em suspensão. 23 Set. 2022 <<https://www.igtpan.com/poli-suspensao.asp>>.
- Kedzior, S.A., Gabriel, V.A, Dubé, M.A e Cranston, E.D., 2020. Nanocellulose in emulsions and heterogeneous water-based polymer systems: a review. *Advanced Materials*, p.1-37.
- Lee, W. e Westerhoff, P., 2006. Dissolved organic nitrogen removal during water treatment by aluminum sulfate and cationic polymer coagulation. *Water Research*, Vol. 40, p. 3767-3774.
- Liu, P., Jiang, L., Zhu, L. e Wang, A., 2013. Attapulgite/poly(acrylic acid) nanocomposite (ATP/PAA) hydrogels with multifunctionalized attapulgite (org-ATP) nanorods as unique cross-linker: preparation optimization and selective adsorption of Pb(II) ion. *Sustainable Chemistry & Engineering*, Vol. 2, p. 643-651.
- Liu, H., Wang, C., Gao, Q., Liu, X. e Tong Z., 2010. Magnetic hydrogels with supracolloidal structure prepared by suspension polymerization stabilized by F₃O₃ nanoparticles. *Acta Biomaterialia*, Vol. 6, p. 275-281.
- Ma, J., Wang, T., Yu, S., Zhang, Y. e Lyu, B., 2021. Preparation and application of dialdehyde nanocellulose reinforced jatropa oil based polymer emulsions as leather fatliquors. *Celulose*, Vol. 28, p.331-346.
- Machado, F., Lima, E. L. e Pinto, J. C., 2007. Uma revisão sobre os processos de polimerização em suspensão. *Polímeros*, Vol. 17, p. 01-25.
- Mahabadi, H; Wright, D. Semi-suspension polymerization process, 1996. *Macromol. Symp*, vol., p. 133-146.
- Neves, C. H., 2002. *Estudo do processo produtivo do poliestireno utilizando água como agente de expansão física – controle da granulometria e morfologia do polímero*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- Nozaki, A.P.M. e Lona, L.M.F., 2021. Comparison between cellulose nanocrystal and microfibrillated cellulose as reinforcement of poly(vinyl acetate) composites obtained by either *in situ* emulsion polymerization or a simple mixing technique. *Cellulose*, Vol. 28, p. 2273-2286.
- Omran, A.A.B.; Mohammed, A.A.B.A.; Sapuan, S.M.; Ilyas, R.A.; Asyraf, M.R.M.; Rahimian, Koloor, S.S.; Petr ° u, M. Micro- and Nanocellulose in Polymer Composite Materials: A Review. *Polymers* 2021, 13, 231. <https://doi.org/10.3390/polym13020231>.
- Wimmer, A. C. S., 2007. Aplicação do processo eletrolítico no tratamento de efluentes de uma indústria petroquímica. Dissertação de mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- Sharma, Chhavi; BHARDWAJ, Nishi K. Bacterial nanocellulose: Present status, biomedical applications and future perspectives. *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 104, p. 109963, 2019.
- Simone, G. e van de Donk, O., 2019. On demand coalescence in microchannel: viscosity matters. *Chemical Engineering Science*, vol. 208, p. 01-08.
- Stumpf, T. R., Yang, X., Zhang, J. e Cao, X., 2016. In situ and ex situ modifications of bacterial cellulose for applications in tissue engineering. *Material Science and Engineering: C*, Vol. 82, p. 372-383. doi:10.1016/j.msec.2016.11.121.
- Trache, D., Tarchoun, A. F., Derradji, M., Hamidon, T. S., Masruchin N., Brosse N. e Hussin, H., 2020. Nanocellulose: from fundamentals to advanced applications. *Frontiers in Chemistry*, Vol. 8, p. 1-33.
- Vetani, K., Ranaivarimanana, N.J.; Hatakeyama, M. e Kitaoka, T., 2021. Inherently Distinctive Potentialities and uses of nanocellulose based on its nanoarchitecture. *Bioresources*, Vol.16, n.2, p. 4438-4473.
- Victor, P.A., Gonçalves, S. B. e Machado, F., 2017. Styrene/lignin-based polymeric composites obtained through a sequential mass-suspension polymerization process. *Journal of Polymer Environmental*, Vol. 26, p. 1755-1774.
- Wang, H., Li, Y., Wei, Z., Song, Y., Liu, Q., Wu, C., Wang, H. e Jiang, H., 2019. Morphology, mechanical property, and processing thermal stability of PVC/La-OMMTs nanocomposites prepared via *in situ* intercalative polymerization. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, Vol. 26, p. 97-108.
- Yamak, H.B., 2013. *Emulsion polymerization: effects of polymerization variables on the properties of vinyl acetate based emulsion polymers*. In: *Polymer Science: IntechOpen*.

8. RESPONSABILIDADE PELAS INFORMAÇÕES

Os autores são os únicos responsáveis pelas informações incluídas neste trabalho.

PRODUCTION OF NANOCOMPOSITES THROUGH SUSPENSION, SEMI-SUSPENSION AND EMULSION POLYMERIZATION

Marina Borsuk Fogaça

Fábio Furtado

Post-graduation Program in Mechanical Engineering, Federal University of Paraná, Curitiba, Paraná, Brazil.
marinaborsuk@hotmail.com, fabio.furtado1001@gmail

Heloise Sasso Teixeira

Post-graduation Program in Engineering and Materials Science, Federal University of Parana, Curitiba, Brazil.
Post-graduation Program in Materials Science, University of Guadalajara, Guadalajara, Mexico.
heloisesassoteixeira@gmail.com

Willian Duarte

Post-graduation Program in Engineering and Materials Science, Federal University of Parana, Curitiba, Brazil.
willianduarte@ufpr.br

Talita Szlapak Franco

Post-graduation Program in Forest Engineering, Federal University of Paraná, Curitiba, Brazil.
talitaszlapak@gmail.com

Thais Helena Sydenstricker Flores-Sahagun

Post-graduation Program in Mechanical Engineering, Federal University of Paraná, Curitiba, Paraná, Brazil.
Post-graduation Program in Engineering and Materials Science, Federal University of Parana, Curitiba, Brazil.
tsydenstricker@gmail.com

Abstract. Nanocellulose-reinforced polymer composites are of interest due to a number of advantages that these materials offer. The chemical bonds between the nanocellulose and the polymer are strong and give the composite unique physicochemical characteristics. In addition, there is another advantage in using lignocellulosic fibers, as they are biodegradable. These composites can be manufactured in situ or ex situ. In the case of the ex situ technique, the polymer matrix is mixed with a nanocellulose suspension. Although it is the most used in the manufacture of nanocellulose composites, the ex situ technique has several disadvantages, such as longer time for composite film formation and heterogeneous dispersion of filler/reinforcement in the matrix, making the polymer/nanocellulose interface weaker. Through the in situ technique, polymerization occurs in the presence of reinforcing fillers, providing greater uniformity in the dispersion of nanocellulose in the polymer matrix, and, consequently, promoting a stronger interface. Considering that in the polymerization via semi-suspension and via suspension the polymerization occurs in the organic phase, it is necessary that the nanocellulose presents a partially hydrophobic surface, which can occur through a chemical modification, or with the use of a hydrophobic fiber. Emulsion polymerization has several advantages compared to other methods, including the high heat capacity of water, which favors the chemical reactions involved; the possibility of obtaining polymers with high molecular weights and improvements in their properties. In addition, economic and environmental benefits are provided by the emulsion polymerization technique, such as the generation of low volatile residues due to the high monomer conversion achieved quickly and the elimination of the use of solvents. Suspension polymerization is a technique classified as heterogeneous polymerization using water as a heat transfer medium, solution of monomers and additives dispersed through agitation and suspending agents in an insoluble continuous medium, with one or more water-soluble monomers, and with an initiator soluble in the organic phase. In this work, a review will be presented containing technical information, such as physical, chemical and procedural characteristics about the polymerization process through three different techniques: emulsion, semi-suspension and suspension, in the presence of nanocellulose suspensions for the formation of nanocellulose-reinforced composites.

Keywords: Nanocomposites; Semi-suspension polymerization; Suspension Polymerization; Emulsion polymerization.

RESPONSIBILITY NOTICE

The authors are the only responsible for the printed material included in this paper.