

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação
em Química



Caracterização de látices acrílicos em função
da neutralização de seus grupos carboxilas

Zilvam Melo dos Santos

Dissertação de Mestrado
Natal/RN, julho de 2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Zilvam Melo dos Santos

**Caracterização de látices acrílicos em função da neutralização
de seus grupos carboxilas**

Dissertação apresentada como requisito necessário à obtenção do grau de Mestre em Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Orientador:

Prof. Dr. José Luís Cardozo Fonseca

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Central
Zila Mamede. Divisão de Serviços Técnicos

Santos, Zilvam Melo dos.

Caracterização de látices acrílicos em função da neutralização de seus grupos carboxilas / Zilvam Melo dos Santos. – Natal, RN, 2007.

78 f.

Orientador: José Luís Cardozo Fonseca.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química.

1. Polimerização em emulsão – Dissertação. 2. Reologia – Dissertação. 3. Látex acrílico – Dissertação. I. Fonseca, José Luís Cardozo. II. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 66.095.262-911.48

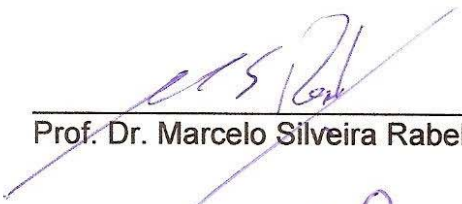
ZILVAM MELO DOS SANTOS

**CARACTERIZAÇÃO DE LÁTICES ACRÍLICOS EM FUNÇÃO DA
NEUTRALIZAÇÃO DE SEUS GRUPOS CARBOXILA**


Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 31/07/2007

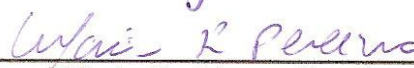
Comissão Examinadora:



Prof. Dr. Marcelo Silveira Rabello – UFCG/PB



Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva – UFRN



Profa. Dra. Márcia Rodrigues Pereira – UFRN



Prof. Dr. José Luís Cardozo Fonseca – UFRN (orientador)

PARTE DESTA DISSERTAÇÃO FOI PUBLICADA CONFORME LISTADO ABAIXO:

DOS SANTOS, Z. M. et al. Rheology of acrylic latices as a function of carboxyl neutralization. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 8, p. 3314-3324, 2007.

À minha família

Agradecimentos

Dirijo o meu mais sincero agradecimento...

A Deus acima de tudo;

Ao Prof. Dr. José Luís Cardozo Fonseca e à Prof^a. Dra. Márcia Rodrigues Pereira pela orientação, dedicação e amizade que estiveram sempre presentes no decorrer deste trabalho;

Ao Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto à Prof.^a Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas pelo suporte técnico dado a este trabalho.

A todos os colegas do Laboratório de Membranas e Colóides, Laboratório de Tecnologia de Tensoativos, e amigos que contribuíram para este trabalho.

À minha família pelo apoio, carinho e compreensão que sempre me acompanharam em todos os momentos.

Ao Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), FINEP, CTPETRO, e à Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (PPPg-UFRN) pelo suporte financeiro dado a este trabalho.

Resumo

Látices baseados em ácido acrílico, acrilamida, acrilato de etila e metacrilato de etila foram sintetizados via polimerização em emulsão com diferentes composições monoméricas. Os látices resultantes foram espessados a diferentes razões molares de NaOH/ácido acrílico. Titrimetria ácido-base, turbidimetria, reometria e tensiometria foram usados para analisar fatores tais como a disponibilidade de grupos carboxila e a solubilização de partículas, a tensiometria sendo usada para monitorar a influência da neutralização de grupos carboxilas nas interações polímero-surfactante. Para o teor de ácido acrílico usado neste trabalho (20 m/m%), os resultados indicaram que, a medida em que a distribuição de grupos carboxilas torna-se mais homogênea, o processo de espessamento tornou-se mais efetivo.

Palavras-chave: Polimerização em emulsão. Reologia. Látex acrílico. Espessamento.

Abstract

Latexes based on acrylic acid, acrylamide, ethyl methacrylate, and ethyl acrylate were synthesized via emulsion polymerization with different monomer compositions. The resultant latices were thickened with different molar ratios of NaOH to acrylic acid and were analyzed in terms of acid-basis titrimetry, turbidimetry, rheology, and tensiometry. Titrimetry, turbidimetry, and rheometry were used to analyze factors such as carboxyl group availability and particle solubilization, tensiometry monitoring the influence of carboxyl neutralization on polymer-surfactant interactions. For the acrylic acid content used in this work (20 wt%), the results indicated that as carboxyl groups distribution became more homogeneous, the process of latex thickening became more effective.

Keywords: Emulsion polymerization. Rheology. Acrylic latex. Thickening.

Lista de Símbolos

| | |
|-----------------------------|--|
| CMC | concentração micelar crítica; |
| AA | ácido acrílico; |
| MAA | ácido metacrílico; |
| NTU | unidade de turbidez nefelométrica |
| ζ | turbidez; |
| I | intensidade de luz transmitida; |
| l | comprimento da célula do espectrofotômetro; |
| I_0 | luz incidente; |
| η | coeficiente de viscosidade ou viscosidade dinâmica; |
| $\frac{F_c}{A} = \tau$ | tensão de cisalhamento; |
| $\dot{\gamma} = d\gamma/dt$ | taxa de cisalhamento; |
| P | poise; |
| ρ_0 | densidade do fluido; |
| μ | viscosidade cinemática; |
| St | stokes; |
| $\dot{\omega}$ | energia dissipada; |
| A' e B' | constantes características de cada material para a equação de Arrhenius; |
| T | temperatura absoluta; |
| η_0 | viscosidade de um solvente puro; |
| η_r | viscosidade relativa; |
| η_{sp} | viscosidade específica; |
| η_{red} | viscosidade reduzida; |
| c | concentração da solução polimérica; |

| | |
|-------------------|---|
| $[\eta]$ | viscosidade intrínseca; |
| η_{ap} | viscosidade aparente; |
| τ_0 | tensão de cisalhamento mínima necessária para que aja escoamento; |
| m | constante de viscosidade para a equação da lei da potência; |
| n | índice que descreve a natureza reológica de um material; |
| γ_s | tensão superficial; |
| $P_{m\acute{a}x}$ | pressão máxima da bolha; |
| SDS | dodecil sulfato de sódio; |
| $Na_2S_2O_8$ | persulfato de sódio; |
| NaOH | hidróxido de sódio; |
| AM | acrilamida; |
| EA | acrilato de etila; |
| EMA | metacrilato de etila; |
| n_{NaOH} | número de mols de NaOH |
| n_{AA} | número de mols de ácido acrílico |
| $r_{NaOH/AA}$ | razão molar entre NaOH e AA; |
| C_{NaOH} | concentração molar da solução de NaOH; |
| V | volume da solução de NaOH; |
| m_{AA} | massa de AA; |
| MM_{AA} | massa molar de AA; |
| X_{AA} | fração mássica de AA; |
| m_T | massa total (massa do látex); |
| d_{NaOH} | densidade da solução de NaOH; |
| m_{NaOH} | massa da solução de NaOH; |
| A | absorbância; |

| | |
|-------------------------|--|
| ζ_N | turbidez normalizada; |
| w | teor de sólidos da dispersão analisada; |
| m_p | massa das partículas; |
| C_p | número de partículas por volume; |
| ρ | densidade da partícula; |
| λ | número de onda da radiação espalhada; |
| B | constante que leva em consideração a geometria da partícula e o índice de reflexão das fases líquidas e sólidas; |
| α | coeficiente de solubilização das partículas; |
| W_0 | massa total das partículas na dispersão sem neutralização; |
| $W_{r_{NaOH/AA}}$ | massa total das partículas a um dado valor de $r_{NaOH/AA}$; |
| A_0 | absorbância da dispersão sem neutralização; |
| $A_{r_{NaOH/AA}}$ | absorbância da dispersão a um dado valor de $r_{NaOH/AA}$; |
| α_1 e α_2 | coeficientes de solubilização sob dois diferentes pontos de vista; |
| $A_0^{1/2}$ | raiz quadrada da absorbância para látices sem neutralização; |
| $A_{r_{NaOH}}^{1/2}$ | raiz quadrada da absorbância para látices a um dado valor de $r_{NaOH/AA}$; |

Lista de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1: Composição monomérica para os quatro diferentes látices sintetizados neste trabalho..... | 42 |
| Tabela 2: Solubilidade em água dos monômeros usados neste trabalho. ³⁵ | 55 |

Lista de Figuras

- Figura 1 - Representação clássica da formação de micelas. 21
- Figura 2 - Representação esquemática de um mecanismo clássico de polimerização via processo radicalar. O iniciador ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) é decomposto, formando radicais (SO_4^*), que por sua vez, se adicionam ao monômero, rompendo a ligação π e gerando novos radicais. 23
- Figura 3 - Representação esquemática do processo de polimerização em emulsão. 24
- Figura 4 - Mecanismo de polimerização via nucleação micelar, onde o iniciador é decomposto, formando radicais. O radical primeiro polimeriza monômeros hidrofílicos (A), como o ácido acrílico, que está presente na fase aquosa; ou monômeros hidrofóbicos (M), como o metacrilato de etila, que está altamente presente no interior das micelas e nas gotas de monômero. A um tamanho crítico de cadeia o radical oligomérico migra para o interior das micelas continuando a reação no interior destas. 26
- Figura 5 - Mecanismo de polimerização via nucleação homogênea. O processo ocorre analogamente ao descrito anteriormente, entretanto a um tamanho crítico de cadeia o radical oligomérico colapsa formando uma partícula primária. 27
- Figura 6 - Representação esquemática da estrutura de rede formada pelas moléculas do espessante associativo e as partículas de látex e/ou pigmentos. 28

| | |
|---|-----|
| Figura 7 - Representação esquemática do mecanismo de espessamento por adição de álcali. (a) Látex antes da adição do álcali. (b) Látex após a adição do álcali; as partículas intumescem e/ou se solubilizam..... | 29 |
| Figura 8 - Fluido contido entre duas placas: estabelecimento de um escoamento estacionário | 32 |
| Figura 9 - Representação esquemática das forças de atração entre as moléculas de um líquido na superfície e no seu interior. | 38 |
| Figura 10 - Representação esquemática de um tensiômetro de bolha..... | 39 |
| Figura 11 - Estrutura química dos monômeros usados para a síntese dos látices..... | 411 |
| Figura 12 - pH em função da razão de espessamento ($r_{NaOH/AA}$) para os látices usados neste trabalho. Círculos: Látex I. Quadrados: Látex II. Triângulos: Látex III. Diamantes: Látex IV. | 51 |
| Figura 13 - Turbidez normalizada, \mathfrak{S}_N , em função da razão de espessamento ($r_{NaOH/AA}$) para os látices usados neste trabalho. Círculos: Látex I. Quadrados: Látex II. Triângulos: Látex III. Diamantes: Látex IV..... | 54 |
| Figura 14 - Coeficientes de solubilização – α_1 , [Equação (17)], e α_2 , [Equação (18)], – em função da razão de espessamento ($r_{NaOH/AA}$) para os látices usados neste trabalho. Círculos: Látex I. Quadrados: Látex II. Triângulos: Látex III. Diamantes Látex IV. | 59 |

Figura 15 - Viscosidade, μ , em função da razão de espessamento ($r_{NaOH/AA}$) para os látices usados neste trabalho. Círculos: Látex I. Quadrados: Látex II. Triângulos: Látex III. Diamantes: Látex IV.62

Figura 16 - Tensão de cisalhamento, τ , em função da taxa de cisalhamento, $\gamma = d\gamma/dt$, para os látices usados neste trabalho, com $r_{NaOH/AA} = 0; 0,5$ e 1 . Círculos: Látex I. Quadrados: Látex II. Triângulos: Látex III. Diamantes: Látex IV.64

Figura 17 - Valores de n para os látices usados neste trabalho. Círculos: $r_{NaOH/AA} = 0$. Quadrados: $r_{NaOH/AA} = 0,5$. Diamantes: $r_{NaOH/AA} = 1$65

Figura 18 - Tensão superficial, γ_s , em função da razão de espessamento, $r_{NaOH/AA}$, para os látices sintetizados neste trabalho. Círculos: Látex I. Quadrados: Látex II. Triângulos: Látex III. Diamantes: Látex IV.67

Sumário

| | |
|--|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 18 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 20 |
| 2.1 Polimerização em emulsão | 20 |
| 2.1.1 <i>Mecanismos de polimerização</i> | 24 |
| 2.2 Mecanismos de espessamento | 27 |
| 2.3 Turbidimetria | 30 |
| 2.4 Reologia | 31 |
| 2.4.1 <i>Fluidos newtonianos</i> | 32 |
| 2.4.2 <i>Fluidos não-newtonianos</i> | 35 |
| 2.5 Tensiometria | 37 |
| 3 METODOLOGIA | 41 |
| 3.1 Materiais | 41 |
| 3.2 Polimerização | 41 |
| 3.3 Espessamento dos látices | 43 |
| 3.4 Titrimetria | 45 |
| 3.5 Turbidimetria | 45 |
| 3.6 Análise reológica | 46 |
| 3.6.1 <i>Viscosimetria capilar</i> | 46 |
| 3.6.2 <i>Reometria</i> | 46 |
| 3.7 Tensiometria | 47 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 49 |
| 4.1 Titrimetria | 49 |
| 4.2 Turbidimetria | 53 |
| 4.3 Análise reológica | 60 |

| | | |
|-------|------------------------------------|----|
| 4.3.1 | <i>Viscosimetria capilar</i> | 60 |
| 4.3.2 | <i>Reometria</i> | 63 |
| 4.4 | Tensiometria | 66 |
| 5 | CONCLUSÕES | 70 |
| | REFERÊNCIAS | 72 |

Capitulo 1

Introdução

1 INTRODUÇÃO

A polimerização em emulsão é uma técnica amplamente empregada na produção de resinas à base d'água para as mais variadas finalidades. Este processo envolve a emulsificação de monômeros insaturados, relativamente hidrofóbicos, em água, gerando emulsões do tipo óleo em água (o/a), seguido pela etapa reacional de iniciação, caracterizada geralmente pela adição de iniciador solúvel na fase contínua. O produto obtido no processo de polimerização em emulsão é chamado de látex ou látice (Latim: líquido, água nascente) é constituído de uma dispersão coloidal de partículas poliméricas dispersas numa fase contínua aquosa^{1,2}.

Látices baseados em monômeros acrílicos são amplamente empregados em formulações que podem ser usadas em adesivos³, revestimentos à base d'água⁴, dispositivos de liberação de fármacos⁵, imobilização de enzimas⁶ e microorganismos⁷, tendo, assim grande importância, tanto científica quanto econômica.

A principal vantagem de usar látices acrílicos é que a fase dispersora é água, possibilitando obedecer aos mais rigorosos regulamentos para a segurança ambiental. Adicionalmente, em atividades tais como manufatura de revestimentos, estes podem ser usados diretamente sem a necessidade de posterior purificação⁸.

Este trabalho objetiva sintetizar látices baseados em acrilato de etila, metacrilato de etila, acrilamida e ácido acrílico, bem como a caracterização do processo de espessamento por adição de álcali como uma função da composição monomérica, via ensaios de titrimetria, reometria e turbidimetria. Além destes ensaios altamente difundidos, foi realizada uma nova abordagem para o estudo de resinas acrílicas, no qual o espessamento será correlacionado ao comportamento dos látices como modificadores de tensão superficial na interface líquido-ar.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polimerização em emulsão

A polimerização em emulsão foi primeiramente empregada durante a Segunda Guerra Mundial na produção de borrachas sintéticas de 1,3-butadieno e estireno. Este foi o início das indústrias de borrachas sintéticas nos EUA e, até os dias atuais, é uma técnica amplamente estudada por apresentar algumas vantagens em relação a outros processos de polimerização^{2,9}.

Devido ao seu estado físico, de dispersão coloidal, o controle de algumas variáveis no processo de polimerização em emulsão é facilitado. Problemas térmicos e de viscosidade, por exemplo, são muito menos críticos neste processo. Além disso, o látex obtido pode ser usado diretamente sem a necessidade de posterior purificação^{2,9}, como descrito na seção 1.

Os principais componentes deste tipo de reação são os monômeros insaturados (fase orgânica), a fase contínua, o tensoativo (ou surfactante) e o iniciador, solúvel na fase contínua. A fase contínua geralmente é a água. O processo segue com a emulsificação dos monômeros, geralmente hidrofóbicos, na fase contínua pela ação dos tensoativos. Isso se deve ao duplo caráter (anfifílico) do tensoativo, onde em sua constituição tanto apresentam segmentos hidrofóbicos (afinidade pela fase orgânica) como hidrofílicos (afinidade pela fase aquosa) formando emulsões do tipo óleo em água (o/a)^{1,2,9}.

Quando a concentração de tensoativos excede a concentração micelar crítica (CMC), as moléculas de tensoativos excedentes agregam-se para formar pequenos aglomerados coloidais esféricos chamados de micelas, como mostra a Figura . Este fenômeno ocorre a fim de se diminuir a energia livre. Micelas tipicamente apresentam

2 Revisão bibliográfica

dimensões de 2-10 nm, com cada micela contendo cerca de 50-150 moléculas de tensoativos. Os tensoativos arranjam-se nas micelas de forma que seus segmentos carbônicos, hidrofóbicos, se orientem para o interior e os segmentos finais iônicos, hidrofílicos, se orientem para fora das micelas, voltados para a fase aquosa. O número e o tamanho das micelas depende da concentração de tensoativos^{1, 2, 9}.

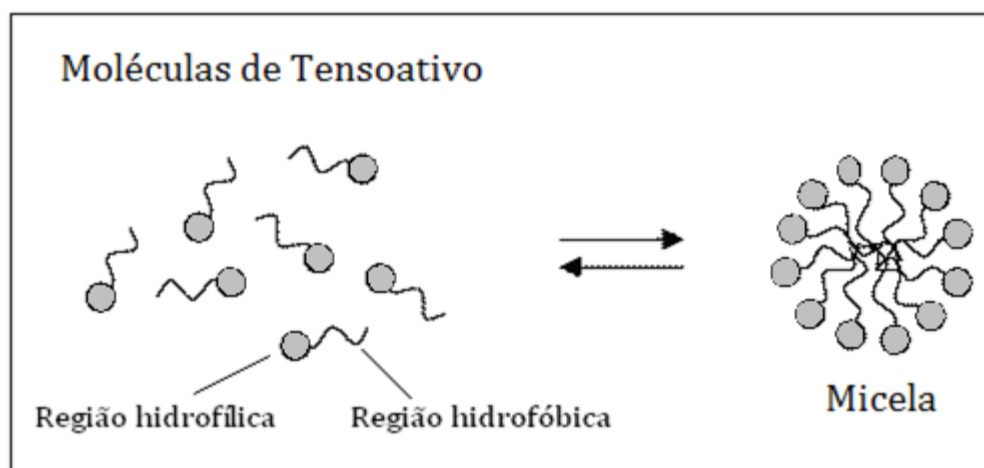


Figura 1- Representação clássica da formação de micelas.

Quando um monômero insolúvel ou ligeiramente solúvel em água é adicionado, uma pequena fração destes é dissolvido na fase aquosa. Porém a maior parte dos monômeros encontra-se na porção hidrocarbônica das micelas. Diz-se então, que estas micelas estão inchadas com monômero. Contudo, existe outro reservatório de monômeros, o qual abriga a maior fração destes, acima de 95 %. Estes grandes reservatórios monoméricos são chamados de gotículas de monômeros (*monomer droplets*), as quais dependem da velocidade de agitação. As gotas de monômero, de forma análoga às micelas, são estabilizadas pelas moléculas de tensoativos adsorvidos em sua superfície. As gotas de monômeros apresentam diâmetros na faixa de 1-10 μm (10^3 - 10^4 nm), ou maiores. Deste modo, num sistema típico de polimerização em emulsão as gotas de monômeros apresentam dimensões muito maiores do que as micelas

2 Revisão bibliográfica

contendo monômeros. Conseqüentemente, enquanto a concentração de micelas está entre 10^{17} - 10^{18} por mililitro, a concentração de gotas de monômero está entre 10^{10} - 10^{11} por mililitro. A diferença entre micelas e gotas de monômeros está na área superficial total, que para as micelas é muito maior, cerca de duas ordens de magnitude^{1, 2, 9}.

Quando ocorre a decomposição térmica do iniciador na fase contínua, há a formação de radicais livres, sendo a taxa de produção de radicais livres tipicamente cerca de 10^{13} radicais por mililitro por segundo. Estes, por sua vez, adicionam-se às moléculas de monômero via mecanismo radicalar, no qual a ligação π dos monômeros insaturados é rompida homoliticamente e um elétron do radical reage com um elétron do monômero, formando uma nova ligação química, deixando um elétron desemparelhado. Dessa forma, à medida que os monômeros são adicionados, sempre ocorre a formação de um novo radical⁹. A Figura ilustra bem este mecanismo.

Visto que os iniciadores usados neste processo são insolúveis na fase orgânica (monomérica) A polimerização não pode ser iniciada no interior das gotas de monômero. Deste modo, o sítio da polimerização é nas micelas, uma vez que as gotas de monômeros não competem efetivamente pela captura dos radicais produzidos em solução, já que as micelas apresentam uma área superficial total muito maior^{1, 2, 9}.

2 Revisão bibliográfica

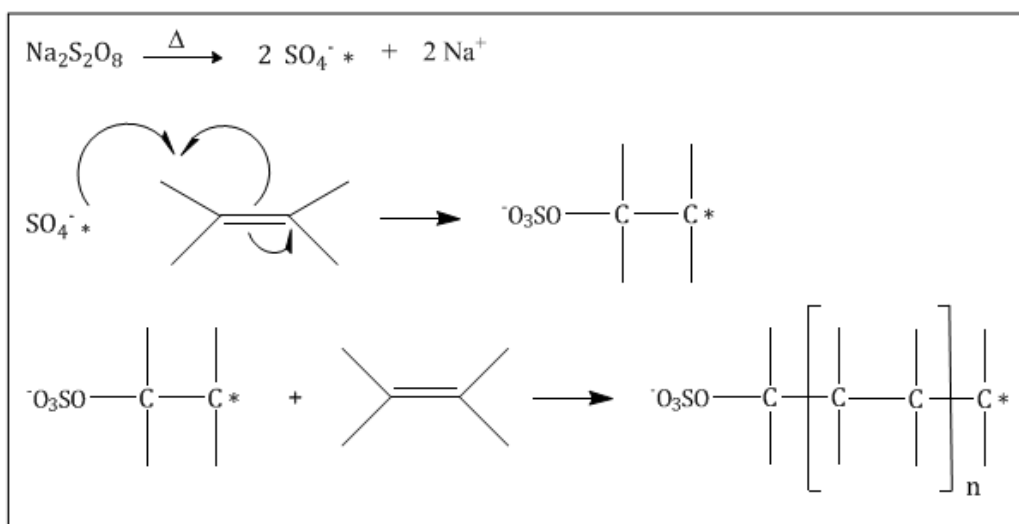


Figura 2 - Representação esquemática de um mecanismo clássico de polimerização via processo radicalar. O iniciador ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) é decomposto, formando radicais ($\text{SO}_4^{\cdot -}$), que por sua vez, se adicionam ao monômero, rompendo a ligação π e gerando novos radicais.

Contudo, a polimerização em solução indubitavelmente também ocorre. Esta foi comprovada experimentalmente por Harkins, W.D. em seus estudos.¹⁰⁻¹² Dependendo das condições experimentais, esta podendo ou não contribuir efetivamente para o processo. As micelas atuam como pequenos reatores, nos quais o processo é favorecido, devido à alta concentração de monômeros que se encontram neste sítio em relação à concentração dos monômeros em solução. O processo segue com o consumo dos monômeros e a formação do polímero. À medida que os monômeros das micelas são consumidos, as gotas de monômeros vão suprindo as mesmas com monômeros. Dessa forma, conforme prossegue a reação, as micelas vão aumentando seu tamanho, devido ao crescimento do polímero no seu interior, e as gotas de monômeros vão diminuindo de tamanho, devido a estas suprirem a carência de monômeros das micelas. Ao final da reação o que se têm são partículas coloidais poliméricas dispersas na fase contínua e estabilizadas pelo tensoativo^{1, 2, 9}. A Figura ilustra bem esta situação.

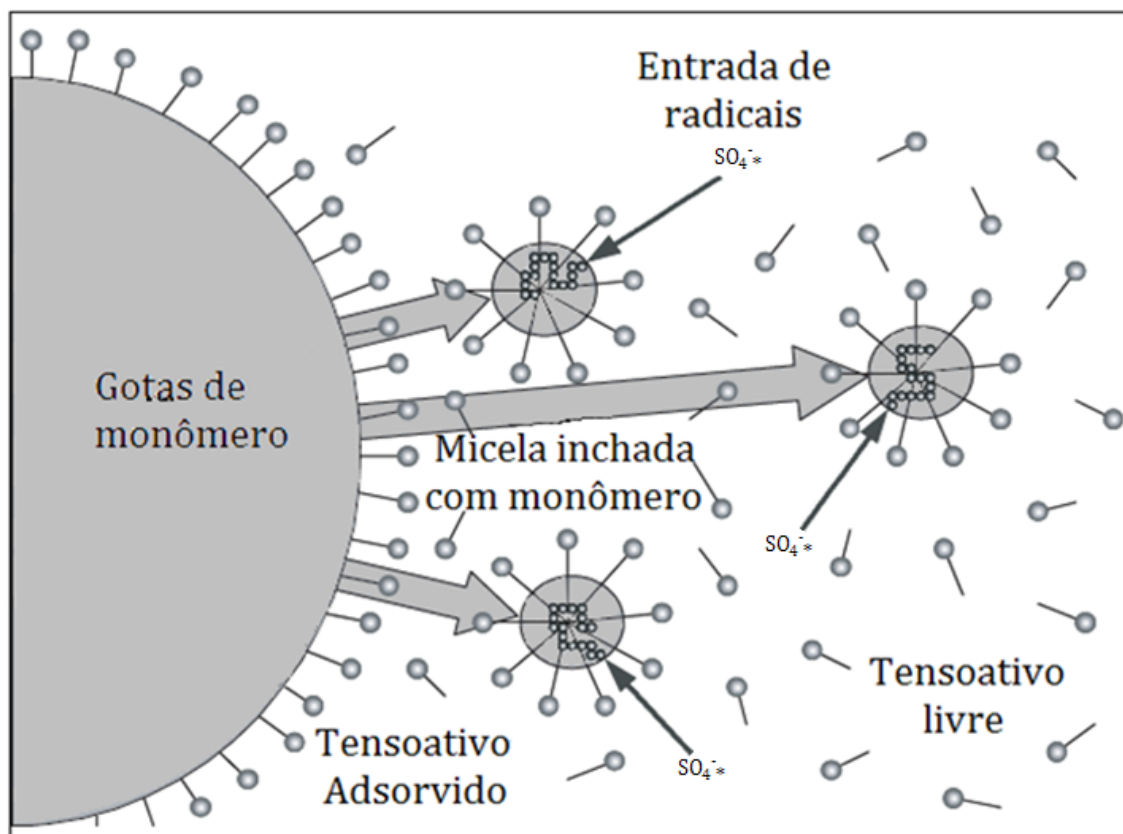


Figura 3 - Representação esquemática do processo de polimerização em emulsão. O iniciador, presente na fase aquosa, se dissocia gerando radicais livres².

2.1.1 Mecanismos de polimerização

Existem dois principais tipos de mecanismos de polimerização em emulsão, os quais envolvem a formação de radicais oligoméricos, como descritos a seguir:

- Nucleação micelar: De acordo com o modelo de nucleação desenvolvido por Harkins e Smith-Ewart *et al.*¹⁰⁻¹⁵, as partículas de látex são geradas via captura de radicais livres pelas micelas. Entretanto, radicais livres gerados na fase aquosa primeiramente polimerizam moléculas de monômeros solubilizados nesta fase. À medida que as moléculas de monômero são adicionadas a hidrofobicidade da molécula em crescimento aumenta. Conforme a reação prossegue, os radicais aumentam de tamanho, formando oligômeros, e dependo da diferença de polaridade e/ou solubilidade dos monômeros na fase aquosa, o oligômero poderá

2 Revisão bibliográfica

apresentar blocos com segmentos mais hidrofílicos numa região e segmentos menos hidrofílicos em outra região. Quando estes radicais oligoméricos alcançam um tamanho crítico de cadeia tornam-se tão hidrofóbicos que apresentam uma forte tendência a migrarem para o interior das micelas e, uma vez entrando neste sítio, os radicais oligoméricos continuam a adicionar moléculas de monômero (propagação da polimerização) à cadeia em crescimento, contudo, usando agora monômeros contidos dentro das micelas, gerando partículas nucleadoras, ou seja, partículas poliméricas pré-formadas de tamanho muito pequeno, usualmente menor do que 50 nm, as quais são usadas posteriormente como sementes na polimerização. Com o decorrer do processo, as gotas de monômero suprem a carência de monômero por parte das micelas. A reação prossegue até o total consumo dos monômeros ou se ocorrer a entrada de outro radical terminando o crescimento do polímero. Se a terminação ocorrer, a partícula ficará sem a presença de sítios ativos, até que um outro radical oligomérico entre na micela e reinicie o processo. Este mecanismo é favorecido quando a solubilidade dos monômeros na fase aquosa é baixa e a concentração de tensoativo está acima da CMC^{1,2}. A Figura descreve bem este mecanismo.

2 Revisão bibliográfica

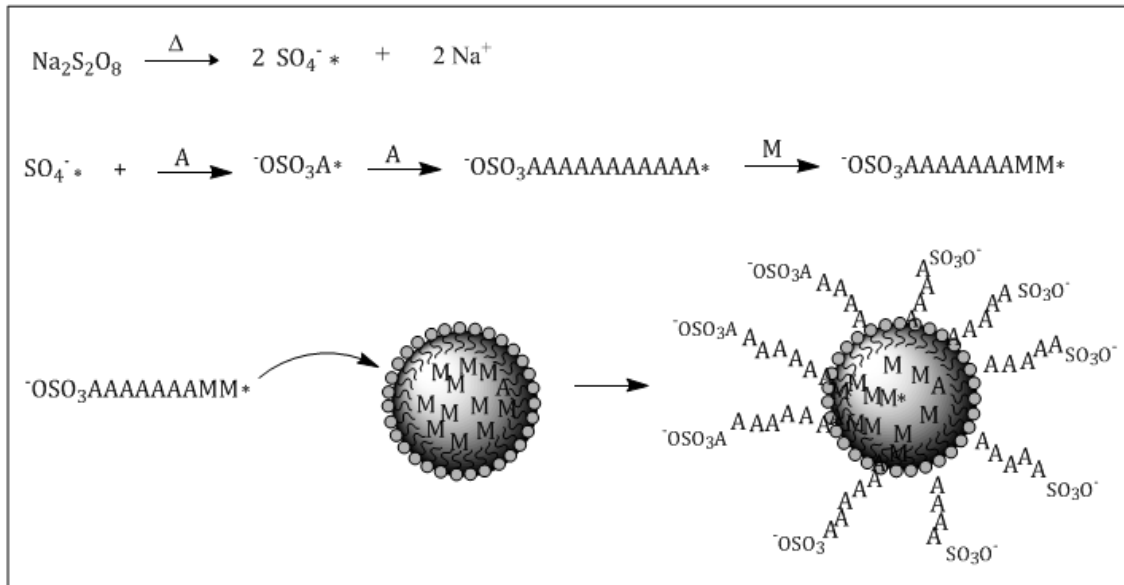


Figura 4 - Mecanismo de polimerização via nucleação micelar, onde o iniciador é decomposto, formando radicais. O radical primeiro polimeriza monômeros hidrofílicos (A), como o ácido acrílico, que está presente na fase aquosa; ou monômeros hidrofóbicos (M), como o metacrilato de etila, que está altamente presente no interior das micelas e nas gotas de monômero. A um tamanho crítico de cadeia o radical oligomérico migra para o interior das micelas continuando a reação no interior destas.

- Nucleação homogênea: Como descrito na Figura , este mecanismo, a princípio, é análogo ao mecanismo descrito anteriormente. Contudo, o radical oligomérico é polimerizado em solução e, quando alcança um tamanho crítico de cadeia este torna-se bastante hidrofóbico e apresenta-se altamente insolúvel na fase aquosa. Com isso, o radical oligomérico tende a se colapsar de forma a se tornar uma partícula nucleadora gerada na fase aquosa. As partículas nucleadoras formadas por este mecanismo, apresentam relativa instabilidade e, por isso, ocorre uma limitada floculação de partículas nucleadoras, gerando partículas finais. As partículas finais retiram moléculas de tensoativo da solução e/ou das gotas de monômeros e as adsorvem em suas superfícies para se estabilizarem. Posteriormente, estas partículas são supridas com monômero pelas gotas de monômero, assim como no mecanismo anterior. Este mecanismo é favorecido

2 Revisão bibliográfica

quando a solubilidade dos monômeros na fase aquosa é alta e a concentração de surfactante está abaixo da CMC^{1, 9, 16, 17}.

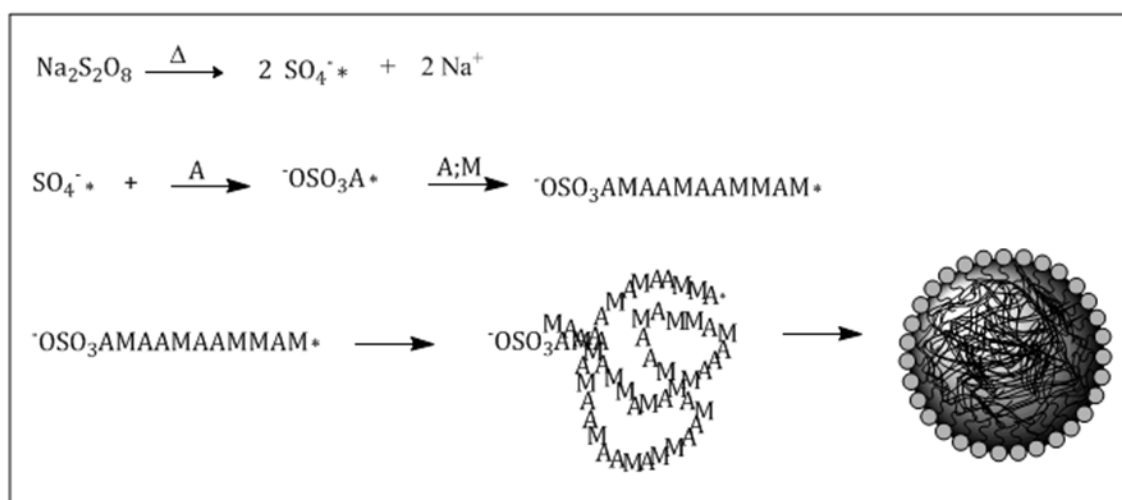


Figura 5 - Mecanismo de polimerização via nucleação homogênea. O processo ocorre analogamente ao descrito anteriormente, entretanto a um tamanho crítico de cadeia o radical oligomérico colapsa formando uma partícula primária.

2.2 Mecanismos de espessamento

Além de seu uso como resinas acrílicas, látices também podem ser usados para espessar determinadas formulações de tintas¹⁸. Os mais importantes mecanismos de espessamento são:

- **Espessamento associativo:** O espessante é uma macromolécula solúvel na fase contínua (água). Entretanto, geralmente apresenta segmentos hidrofóbicos nos finais de cadeia, os quais por sua vez podem ser adsorvidos na superfície das partículas de látex e/ou pigmentos presente(s) nas formulações de tintas. Como resultado, as partículas são interligadas pelas macromoléculas do espessante associativo, formando uma espécie de estrutura de rede tridimensional fraca formada por partículas com cadeias do espessante adsorvidas nas superfícies, como se fossem um nó. Com isso, a viscosidade aparente aumenta. Sob cisalhamento, entretanto, a estrutura de rede é gradualmente destruída, os nós

são desfeitos, diminuindo assim, sua viscosidade aparente. A dispersão apresenta comportamento pseudoplástico¹⁹⁻²¹. A Figura esboça bem uma estrutura formada com moléculas do espessante associativo interligando partículas de látex.

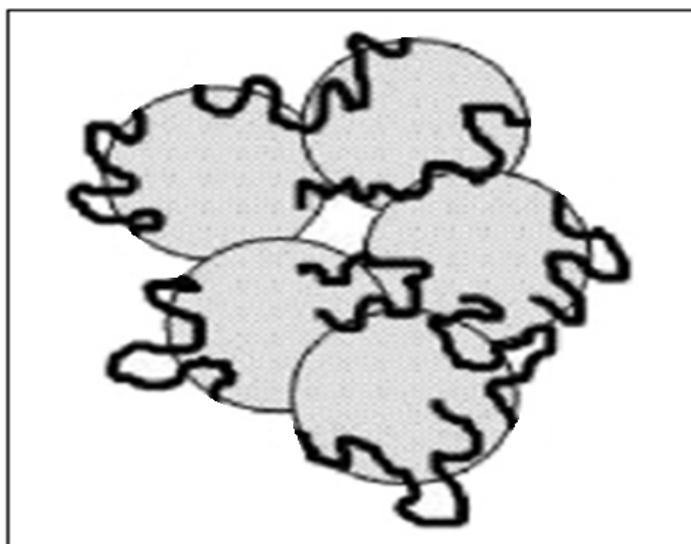


Figura 6 - Representação esquemática da estrutura de rede formada pelas moléculas do espessante associativo e as partículas de látex e/ou pigmentos.

- Espessamento por neutralização com álcali: O espessante, o qual pode estar na forma de uma dispersão (látex) de uma resina acrílica com alto teor de ácido acrílico, AA, ou ácido metacrílico, MAA, apresenta grupos carboxilas ao longo da cadeia macromolecular. O espessamento é causado pela neutralização dos grupos carboxilas (COOH), pela ação do álcali, gerando grupos carboxilatos (COO⁻). Devido à repulsão eletrostática e estérica entre estes grupos, as cadeias macromoleculares se expandem, de forma que os grupos carboxilatos se distanciam o máximo possível. Deste modo, ocorre um aumento no volume hidrodinâmico via intumescimento das partículas. Conseqüentemente, o volume ocupado pela fase dispersa aumenta, aumentando também as interações entre as partículas. Isso resulta em um aumento na viscosidade da dispersão, induzindo à

formação de dispersões de látex cineticamente estáveis²², como descrito na Figura.

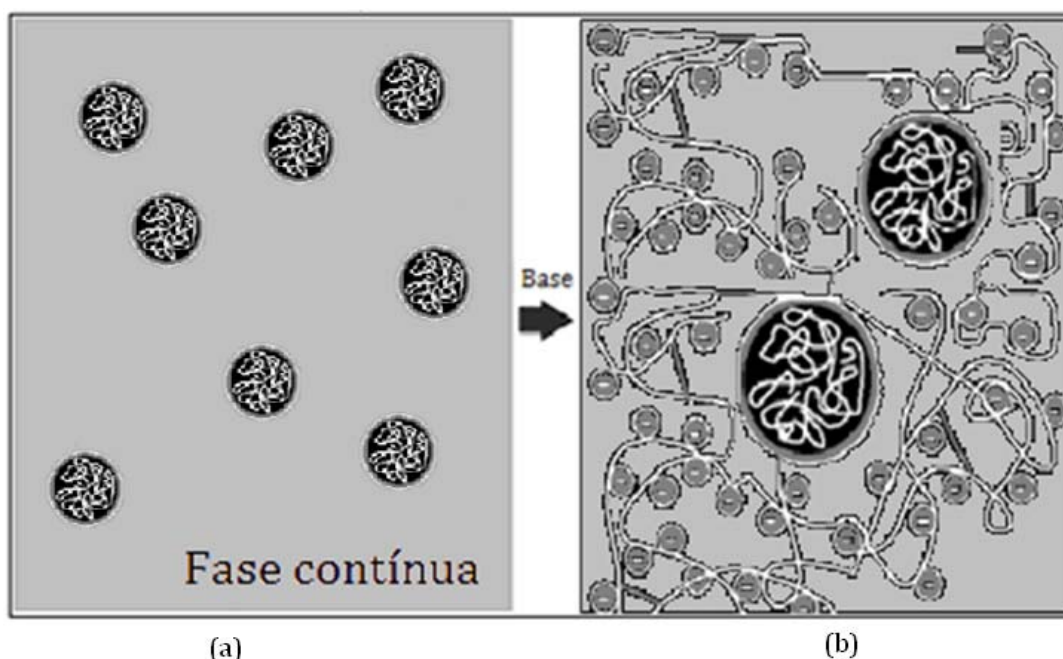


Figura 7 - Representação esquemática do mecanismo de espessamento por adição de álcali. (a) Látex antes da adição do álcali. (b) Látex após a adição do álcali; as partículas intumescem e/ou se solubilizam

Mesmo ao usar dispersões acrílicas com baixos teores de AA/MAA como 2%, o segundo mecanismo de espessamento é interessante, visto que o aumento da viscosidade pode promover maior estabilidade da fase dispersa, causado pela repulsão eletrostática dos grupos carboxilas na superfície das partículas²³. O espessamento por álcali é função do teor de grupos carboxilas na resina ²⁴ e relata-se que, para um teor fixo de grupos carboxilas, a disponibilidade de carboxilas deve mudar no interior da partícula devido à morfologia núcleo-superfície (*n-s*), a qual pode ser manipulada por polimerização em dois estágios e/ou por processo de polimerização em semi-batelada²⁵.

Nos últimos anos tem-se relatado bastante na literatura que o caráter hidrofóbico/hidrofílico do(s) monômero(s) usado(s) na polimerização em emulsão apresenta uma decisiva influência na morfologia das partículas. De acordo com alguns

2 Revisão bibliográfica

autores^{20, 23, 26, 27}, o aumento do caráter hidrofílico das macromoléculas facilita a ionização de grupos carboxilas, resultando em um maior intumescimento das partículas (aumento na viscosidade). Deste modo, partículas com altos teores de AA/MAA podem ser completamente solubilizadas.

2.3 Turbidimetria

A turbidimetria é um método fotométrico que se baseia nas propriedades ópticas das dispersões medindo a intensidade de radiação transmitida. As propriedades ópticas de cada dispersão variam com a concentração da fase dispersa. Quando um feixe de luz (radiação eletromagnética) incidente atravessa a dispersão, parte da energia radiante é dissipada por absorção, reflexão e refração, enquanto que a restante é transmitida. As medidas da intensidade da luz transmitida em função da concentração da fase dispersa constituem a base da análise turbidimétrica.

Partículas isoladas, tanto átomos quanto aglomerados moleculares, provocam dispersão da radiação eletromagnética sempre que sua dimensão maior é inferior a 1 - 1,5 vezes o comprimento de onda da radiação. Partículas maiores refletem a radiação. Nas regiões do ultravioleta e visível, partículas que dispersam a luz são de tamanho coloidal, aproximadamente de 0,001 a 1 μm de dimensão maior. Para partículas pequenas (tamanho coloidal) medidas de turbidez são equivalentes a medidas de espalhamento de luz. Deste modo, é possível se ter uma idéia aproximada do tamanho e/ou do número de partículas na dispersão²⁸.

A turbidimetria mede a intensidade da radiação transmitida sob um ângulo de 0° em relação à direção do feixe de luz. Se a luz espalhada é medida a um ângulo de 90° do feixe de luz, a técnica é algumas vezes chamada de nefelometria e a escala de turbidez baseia-se no sistema de Unidade de Turbidez Nefelométrica (NTU). Esta é uma maneira

2 Revisão bibliográfica

quantitativa de medir a turbidez, mas não fornece diretamente o tamanho a quantidade de partículas.

A lei de Lambert-Beer²⁹ é a que melhor descreve o comportamento da luz ao incidir sobre uma amostra. Analisando a situação na qual um feixe de luz passa através uma amostra de comprimento, l , a intensidade de luz transmitida, I , medida por um detector apropriado, deve ser comparada com a da luz incidente, I_0 . Foi observado que para uma suspensão de partículas existe uma diminuição exponencial da luz transmitida com o comprimento óptico e a concentração das partículas. Por tanto, a turbidez, \mathfrak{S} , de uma suspensão pode ser descrita como:

$$I = I_0 e^{-(\mathfrak{S}l)} \quad (2-1)$$

ou

$$\mathfrak{S}l = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (2-2)$$

Os valores de \mathfrak{S} e l variam com a concentração e massa molar. Sendo assim, a turbidez apresenta dimensões de $\frac{1}{l}$, cm^{-1} .

2.4 Reologia

A ciência que estuda a deformação e/ou o fluxo da matéria é chamada reologia. O estudo da reologia é de fundamental importância para o discernimento da natureza de sistemas coloidais, com diversas aplicações no ramo da indústria que trata da manufatura e processamento de materiais tais como: tintas, espessantes, revestimentos, plásticos, borrachas, alimentos, cosméticos, entre outras.

2 Revisão bibliográfica

2.4.1 Fluidos newtonianos

Suponha que um dado líquido encontra-se confinado entre duas placas paralelas estacionárias, as quais estão separadas por uma distância muito pequena. Então uma das placas é colocada em movimento, com velocidade constante. Na medida em que o tempo passa, camadas adjacentes do fluido de espessura infinitesimal adquirem momento, dessa forma, um gradiente de velocidade estacionário é estabelecido, como ilustrado na Figura . Esta condição corresponde ao escoamento laminar de fluido. A condição contrária a esta é chamado de escoamento turbulento.

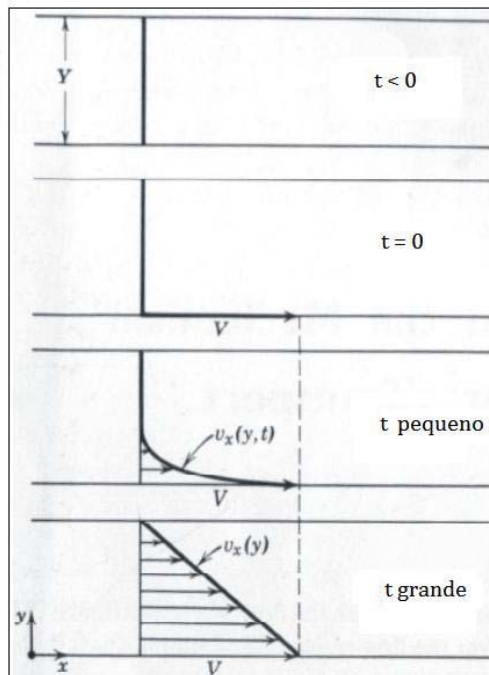


Figura 8 - Fluido contido entre duas placas: estabelecimento de um escoamento estacionário

O coeficiente de viscosidade ou viscosidade dinâmica, η , é definido como sendo a constante de proporcionalidade entre a força de cisalhamento por unidade de área ou simplesmente, tensão de cisalhamento, $\frac{F_c}{A} = \tau$, e o gradiente de velocidade, $\frac{dv_y}{dx}$, definida como taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}$.

2 Revisão bibliográfica

A Equação (2-3) descreve a lei de viscosidade de Newton. Conseqüentemente, fluidos que obedecem a esta lei são chamados de fluidos newtonianos²⁸.

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (2-3)$$

A viscosidade dinâmica é normalmente expressa em Poise, P, ou nas seguintes unidades:

$$1\text{P} = 100\text{ cP} = 1\text{ g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1} = 10\text{ Kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1} = 10\text{ Pa}\cdot\text{s}$$

Outra definição de viscosidade baseada no estudo do escoamento em termos de dissipação de energia, $\dot{\omega}$, podendo ser descrita tanto pelo produto entre a tensão de cisalhamento, τ , e a taxa de cisalhamento, $\frac{dv_y}{dx}$,

$$\dot{\omega} = \tau \frac{dv_y}{dx} \quad (2-4)$$

como pelo produto entre a viscosidade e o quadrado da taxa de cisalhamento.

$$\dot{\omega} = \eta \left(\frac{dv_y}{dx} \right)^2 = \eta \dot{\gamma}^2 \quad (2-5)$$

Algumas vezes torna-se necessário expressar a razão entre o coeficiente de viscosidade e a densidade do fluido, ρ_0 , utilizando uma única quantidade. Esta quantidade é definida como viscosidade cinemática:

$$\mu = \frac{\eta}{\rho_0} \quad (2-6)$$

A unidade mais comumente usada para viscosidade cinemática é o Stokes.

$$1\text{ St} = 100\text{ cSt} = 1\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}.$$

Torna-se altamente relevante que o escoamento seja considerado laminar para que todas estas equações possuam sua validade garantida, visto que a dissipação de energia por volume de um material polimérico cisalhado é válida apenas para escoamentos laminares, Neste sentido, se no processo houver escoamento turbulento, será dissipada mais energia na transferência de material de uma lâmina para outra por

2 Revisão bibliográfica

convecção. Esta dissipação adicional de energia surgirá como aumentos excessivos no valor do coeficiente de viscosidade, gerando dados de viscosidade superestimados.

A viscosidade é altamente afetada pela temperatura. Geralmente materiais apresentam uma diminuição em sua viscosidade quando há um aumento na temperatura. A equação de Arrhenius é muito utilizada por relacionar a viscosidade com a temperatura, como visto a seguir:

$$\eta = A' e^{B'/T} \quad (2-7)$$

onde T é a temperatura absoluta, A' e B' são constantes características do fluido. A equação de Arrhenius pode ser expressa também em sua forma logarítmica:

$$\log \eta = \log A' + \frac{B'}{T} \quad (2-8)$$

Visto que o aumento da temperatura pode diminuir a viscosidade do meio, isso pode afetar diretamente a dissipação de energia entre as lâminas. Sendo assim, é altamente necessário se trabalhar numa faixa de temperatura bem definida.

No estudo de soluções poliméricas é muito comum determinar a viscosidade da solução em relação ao solvente puro. A relação entre a viscosidade da solução e a do solvente puro, η_0 , é denominada viscosidade relativa, η_r . A viscosidade relativa pode ser obtida usando uma simples relação, como descrita a seguir:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (2-9)$$

Obviamente, η_r é sempre maior do que a unidade. A viscosidade específica, η_{sp} , é igual à viscosidade relativa menos um:

$$\eta_{sp} = \frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0} = \eta_r - 1 \quad (2-10)$$

A viscosidade reduzida, η_{red} , é igual à razão da viscosidade específica pela concentração da solução, c .

2 Revisão bibliográfica

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (2-11)$$

Dentre estas, a viscosidade intrínseca, $[\eta]$, de soluções poliméricas é o parâmetro mais importante para se obter informações a respeito da expansão do novelo polimérico podendo-se estimar o comportamento de uma única cadeia polimérica em solução, pois a viscosidade intrínseca é a viscosidade reduzida no limite quando a concentração tende a zero. Pode-se então definir a viscosidade intrínseca da seguinte forma:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red} \quad (2-12)$$

As viscosidades específica e relativa são adimensionais, porém as viscosidades reduzida e intrínseca têm unidades de concentração recíproca. Na literatura geralmente $[\eta]$ é expressa em mL·g⁻¹.

2.4.2 Fluidos não-newtonianos

De acordo com a lei de Newton, Equação (2-3), ao construir-se um gráfico de τ em função de $\dot{\gamma}$ deve-se obter uma linha reta que passa pela origem, na qual a declividade desta reta é a viscosidade do fluido naquela pressão e temperatura. Esta abordagem é válida para todos os gases e para líquidos homogêneos não poliméricos. Porém diversos fluidos industrialmente importantes não apresentam este comportamento. Fluidos que apresentam desvios da Equação (2-3) são os chamados fluidos não newtonianos³⁰.

O comportamento não newtoniano pode ser causado pela orientação e deformação de macromoléculas em solução sob escoamento. As macromoléculas alinham-se conforme as linhas de escoamento. Com isso, a viscosidade diminui com o aumento da orientação macromolecular. À medida que as macromoléculas se orientam no sentido do escoamento também pode ocorrer a destruição de emaranhados

2 Revisão bibliográfica

macromoleculares, levando a uma diminuição da viscosidade do meio. Fluidos que apresentam este comportamento são chamados de pseudoplástico.

Alguns fluidos, sob escoamento, podem sofrer maior orientação macromolecular, resultando em maiores interações interparticulares, aumentando a viscosidade. Este comportamento é característico de fluidos dilatantes.

Existem fluidos nos quais é necessária uma tensão de cisalhamento mínima para que possa haver escoamento. Abaixo deste valor de tensão de cisalhamento crítica não ocorre escoamento. Entretanto, acima deste valor crítico, haverá escoamento e este pode ser tanto newtoniano como não newtoniano. Fluidos com este comportamento são chamados de fluidos de Bingham e são descritos pela seguinte equação:

$$\eta_{ap} = \frac{(\tau_0 + \eta_N \dot{\gamma})}{\dot{\gamma}} \quad (2-13)$$

Onde τ_0 é a tensão de cisalhamento mínima e η_N é o coeficiente de viscosidade newtoniana.

Outro modelo muito interessante é o de Ostwald de Waele, também conhecida como lei da potência. Sua equação apresenta dois parâmetros, e está descrita abaixo:

$$\tau = m \dot{\gamma}^n \quad (2-14)$$

onde m é uma constante e n é um índice que descreve a natureza de um fluido. Quando $n = 1$, esta equação se reduz à Equação (2-3) para fluidos newtonianos, com $m = \eta$. Deste modo valores de n diferentes da unidade indicam desvios da Equação (2-3). Fluidos com $n > 1$ apresentam comportamento dilatante e fluidos com $n < 1$ apresentam comportamento pseudoplástico.

Alguns fluidos muito interessantes ao serem cisalhados sob uma taxa de cisalhamento constante têm sua viscosidade aparente diminuída com o tempo, característica de fluidos tixotrópicos, ou aumentada com o tempo, característica de

fluidos reopéticos. Causas para este comportamento incluem mudanças irreversíveis (ligações cruzadas, coagulação, degradação e instabilidade) e mudanças reversíveis (destruição-formação de agregados coloidais e reticulações físicas).

2.5 Tensiometria

No interior de um líquido moléculas estão cercadas por outras sujeitas à forças de atração provenientes das moléculas vizinhas, em todas as direções, de modo aproximadamente igual e, num grande intervalo de tempo, não experimentam nenhum desbalanceamento de forças em qualquer direção. Entretanto, embora as moléculas na superfície de um líquido sejam atraídas por suas vizinhas, como apresentam apenas moléculas vizinhas abaixo de si próprias, estas são atraídas na direção do interior do líquido, havendo assim um desbalanceamento de forças, como mostra a Figura . Dessa forma, moléculas que se encontram na superfície do líquido apresentam maior energia, em relação às moléculas no interior. Sendo assim, para remover uma molécula do interior do líquido para a superfície, é necessário fornecer energia a esta molécula. Como a presença de outra molécula aumenta a área superficial, torna-se necessário fornecer uma certa energia para aumentar a área da superfície líquida. Portanto, a tensão superficial, γ_s , é definida como a energia necessária para efetuar um aumento de uma unidade de área na superfície do líquido³¹.

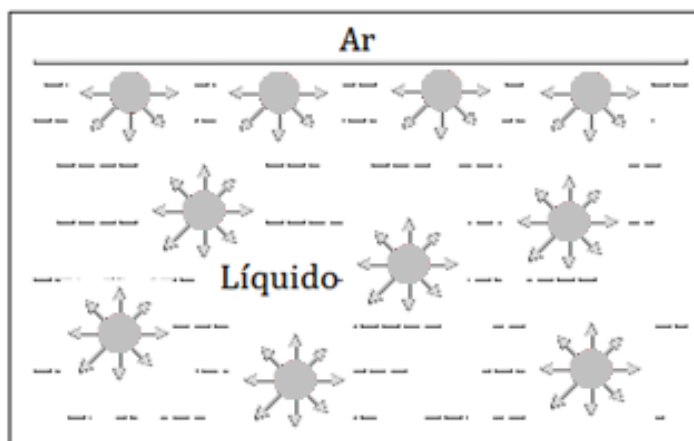
2 Revisão bibliográfica

Figura 9 - Representação esquemática das forças de atração entre as moléculas de um líquido na superfície e no seu interior.

Uma das técnicas mais utilizadas para detecção da tensão superficial é usando um tensiômetro de bolha, ilustrado na Figura , cujo princípio é baseado na máxima pressão da bolha, onde utilizam-se dois capilares com orifícios e diâmetros diferentes eliminando-se a interferência de componentes hidrostáticos: diferença de densidade entre o líquido e o gás, multiplicado pela aceleração da gravidade e profundidade de imersão do capilar. Tensiômetros com apenas um capilar não conseguem eliminar tais interferentes. Portanto, o capilar maior mede o efeito da profundidade de imersão (eliminando componentes hidrostáticos) e o capilar menor mede o valor da pressão máxima da bolha, $P_{máx}$, a qual é convertida em um valor de tensão superficial, garantindo-se a esfericidade da bolha. Esse método determina a tensão superficial de uma interface (líquido-ar) pela diferença de pressão dentro bolha, utilizando como referência a diferença de pressão dentro das bolhas geradas pelos capilares de diferentes raios imersos na solução.

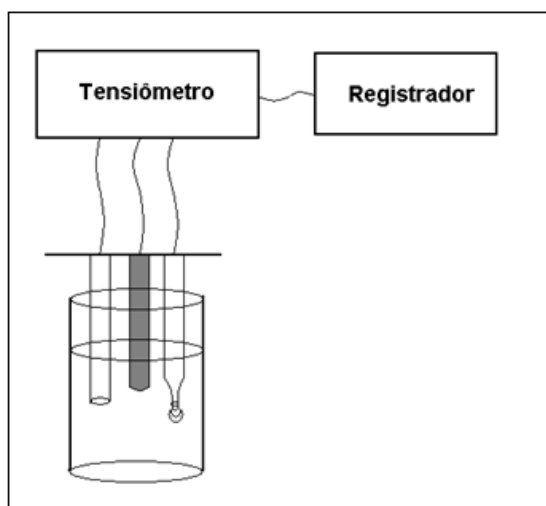


Figura 10 - Representação esquemática de um tensiômetro de bolha.

Capítulo 3

Metodologia

3 METODOLOGIA

3.1 Materiais

Dodecil sulfato de sódio (SDS), $C_{12}H_{25}SO_4Na$ (PA, Synth, Brasil), persulfato de sódio, $Na_2S_2O_8$ (Vetec, Brasil), hidróxido de sódio (NaOH) (Vetec, Brasil), acrilamida (AM) (40 % solução aquosa, Fluka, USA) foram usados como recebidos. Acrilato de etila (EA) (99,9 %, Proquigel, Brasil), metacrilato de etila (EMA) (99,5 %, Proquigel, Brasil), ácido acrílico (AA) (≥ 99 %, Fluka, Bélgica) foram destilados a vácuo antes de ser usados, a Figura mostra a estrutura de todos os monômeros usados neste trabalho. Água bidestilada foi usada em todos os experimentos.

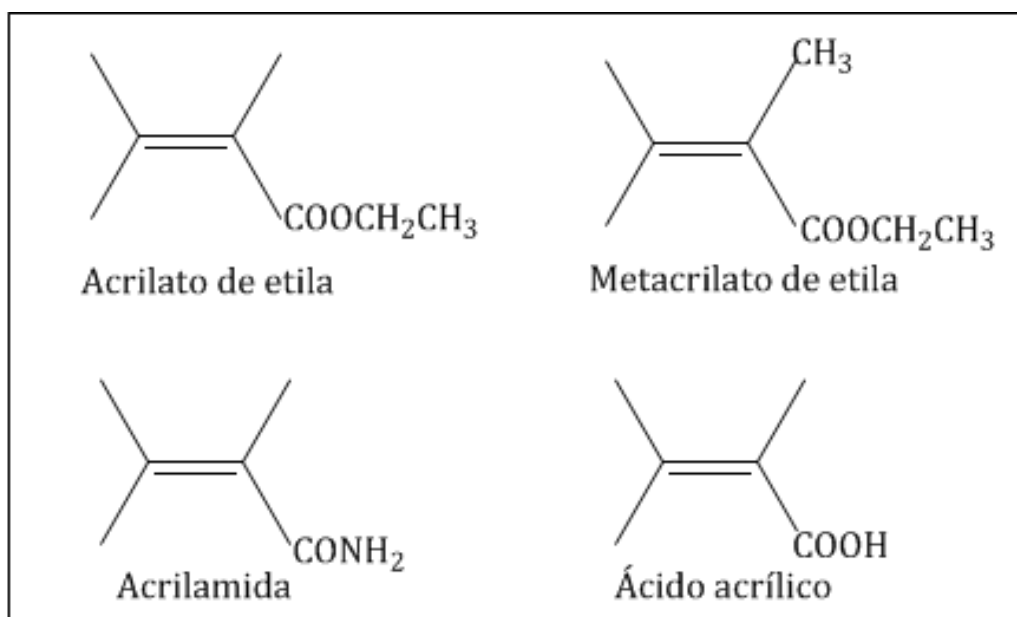


Figura 11 - Estrutura química dos monômeros usados para a síntese dos látices.

3.2 Polimerização

Uma dada polimerização foi realizada mediante a adição de 9,70 g de uma dada mistura monomérica a uma solução de 0,89 g de SDS em 89,20 g de água. A mistura foi agitada a 8000 RPM, usando um agitador mecânico (Ika Works) e, a emulsão foi formada. A emulsão resultante foi transferida para um balão reacional de vidro com

3 Metodologia

duas entradas, acoplado a um condensador, termômetro e um agitador magnético. A emulsão foi purgada com nitrogênio gasoso sob agitação por 30 s e, então, 0,18 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ foi adicionado à mistura. A temperatura do sistema foi mantida na faixa de 80-85 °C por três horas. Após este tempo, o sistema foi resfriado à temperatura ambiente e os látices foram coletados. Quatro composições diferentes de látices foram sintetizados (denominados Látex I, Látex II, Látex III e Látex IV) cujas composições encontram-se na Tabela 1. Os parâmetros variados na polimerização foram os teores de EA e EMA, enquanto que os teores de AA e AM foram mantidos constantes.

Tabela 1: Composição monomérica para os quatro diferentes látices sintetizados neste trabalho.

| Látex | Composição Monomérica (m/m%) | | | |
|-------|------------------------------|------|------|-----|
| | EA | EMA | AA | AM |
| I | 74 | 0,0 | 20,0 | 6,0 |
| II | 55,5 | 18,5 | 20,0 | 6,0 |
| III | 18,5 | 55,5 | 20,0 | 6,0 |
| IV | 0,0 | 74,0 | 20,0 | 6,0 |

3.3 Espessamento dos látices

Um dado látex foi espessado pela adição, sob agitação, de quantidades apropriadas de NaOH(aq) 1 mol·dm⁻³ e água, de forma a se obter dispersões com estequiometria NaOH/AA definida. Esta razão estequiométrica foi chamada de razão de espessamento ($r_{NaOH/AA}$), foi obtida de acordo com as equações abaixo:

$$r_{NaOH/AA} = \frac{n_{NaOH}}{n_{AA}}, \quad (3-1)$$

onde n_{NaOH} é o número de mols de NaOH adicionado e n_{AA} é o número de mols de ácido acrílico proveniente da cadeia polimérica, podendo ser definido como:

$$C_{NaOH} = \frac{n_{NaOH}}{V}, \quad (3-2)$$

ou

$$n_{NaOH} = C_{NaOH}V, \quad (3-3)$$

onde C_{NaOH} é a concentração molar de NaOH e V é o volume da solução de NaOH.

O número de mols de AA, pode ser definido como:

$$n_{AA} = \frac{m_{AA}}{MM_{AA}}, \quad (3-4)$$

no qual m_{AA} é a massa de ácido acrílico, a qual pode ser obtida da seguinte maneira:

$$X_{AA} = \frac{m_{AA}}{m_T}, \quad (3-5)$$

ou

$$m_{AA} = X_{AA}m_T, \quad (3-6)$$

onde X_{AA} é a fração mássica de ácido acrílico e m_T é a massa total (massa de látex). Dessa forma, substituindo a Equação (3-6) na Equação (3-4) tem-se:

3 Metodologia

$$n_{AA} = \frac{X_{AA}m_T}{MM_{AA}} \quad (3-7)$$

E substituindo a Equação (3-3) e (3-7) na Equação (3-1) tem-se que:

$$r_{NaOH/AA} = \frac{C_{NaOH}V}{\frac{X_{AA}m_T}{MM_{AA}}} \quad (3-8)$$

ou

$$V = \frac{X_{AA}m_T r_{NaOH/AA}}{C_{NaOH}MM_{AA}} \quad (3-9)$$

Porém, devido à dificuldade em se trabalhar com volumes fracionados preferiu-se trabalhar com unidades de medida em massa, para isso aplicou-se o valor obtido de volume na fórmula da densidade da seguinte forma:

$$d_{NaOH} = \frac{m_{NaOH}}{V} \quad (3-10)$$

ou

$$m_{NaOH} = d_{NaOH}V \quad (3-11)$$

onde m_{NaOH} é a massa da solução de NaOH e d_{NaOH} é a densidade da solução de NaOH, a qual foi determinada por picnometria.

Devido estar trabalhando com dispersões de partículas poliméricas (látex), torna-se necessário que estas sejam mantidas em repouso após o espessamento para que o NaOH possa permear para o interior das partículas e macromoléculas possam se rearranjar (intumescer e/ou solubilizar). Para tanto, foram realizadas medidas de viscosidade com o passar do tempo e observou-se que após três dias a viscosidade da dispersão alcançou um valor constante. Portanto, depois da adição de NaOH, os látices foram mantidos em repouso por três dias e só depois foram levados a posteriores ensaios. Os látices foram espessados de forma que a concentração final de sólidos totais fosse 5 %, para serem usados em experimentos de titrimetria (seção 3.4), turbidimetria

3 Metodologia

(seção 3.5), medidas de viscosidade newtoniana, viscosimetria capilar, (seção 3.6.1), caracterização da dependência da taxa de cisalhamento com a tensão de cisalhamento, reometria, (seção 3.6.2). Para as medidas de tensão superficial a concentração final de sólidos totais dos látices foi de 1 % (seção 3.7).

3.4 Titrimetria

Curvas de titulação foram obtidas pelas medidas de pH dos látices neutralizados, como descrito na seção 0, usando um pH-metro Micronal, modelo B474 (Brasil). Estes ensaios foram realizados à temperatura ambiente.

3.5 Turbidimetria

A turbidez foi determinada por medidas de absorvância dos látices obtidos na seção 0 usando um espectrofotômetro UV-Vis (modelo Genesys 10uv, Thermoelectron Corporation, USA). Quando necessário, o látex foi adicionalmente diluído com água bidestilada de forma a manter o valor de absorvância abaixo de 2. A turbidez, \mathfrak{I} , é relatado ser resultante da absorvância através da seguinte equação²⁹:

$$A = \mathfrak{I}l, \quad (3-12)$$

onde $l = 1$ cm é o comprimento óptico da célula do espectrofotômetro. Neste trabalho foi usado a turbidez normalizada, \mathfrak{I}_N , a fim de se melhorar a comparação dos valores de turbidez obtidos a diferentes diluições:

$$\mathfrak{I}_N = \frac{\mathfrak{I}}{w} = \frac{A}{lw}, \quad (3-13)$$

onde w é o teor de sólidos da dispersão analisada. Deste modo, obter-se-ia a turbidez por fração mássica de sólidos.

3.6 Análise reológica

O comportamento reológico dos látices (com concentração final de 5 %) espessados como descritos na seção 0 foi estudado em dois tipos de experimentos, como descritos a seguir.

3.6.1 Viscosimetria capilar

A viscosidade foi determinada usando viscosímetros capilares de vidro previamente calibrados. Uma vez que o tempo de escoamento nestes experimentos foi longo (em torno de 400 s), pode-se assumir que os valores de viscosidade eram muito próximos da viscosidade a taxa de cisalhamento zero. Diferentes viscosímetros foram utilizados, dependendo da viscosidade da amostra a ser analisada: viscosímetros capilares de vidro Ubbelohde # 0B, # 1, e viscosímetros capilares de vidro Cannon-Fenske # 150, # 200 e # 300.

3.6.2 Reometria

As interações partícula-partícula podem ser quebradas pelo aumento da taxa de cisalhamento, resultando em um comportamento reológico caracterizado pela dependência não linear entre a tensão de cisalhamento, τ , e taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}$ ³². Medidas de tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento foram obtidas usando um reômetro Brookfield (modelo R/S 2000, USA) usando para a medida o sensor CC48DIN. Todas as medidas foram realizadas a $(25,0 \pm 0,1)$ °C.

Os dados obtidos no reômetro foram ilustrados graficamente e a estes foi aplicada a equação da lei da potência, Equação (2-14).

3.7 Tensiometria

As medidas de tensão superficial dos látices para todas as razões de espessamento, como descritos na secção 0, foram realizadas usando um tensiômetro (SensaDyne, modelo QC 6000, USA). Todas as medidas foram executadas a $(25,0 \pm 0,1)$ °C.

Capítulo 4

Resultados e discussão

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Quando látices poliméricos são sintetizados utilizando apenas os monômeros EA, EMA e AA, os produtos obtidos não apresentavam apreciável estabilidade, conforme foi observado experimentalmente nesse trabalho. Entretanto, de acordo com a literatura^{33, 34}, quando o monômero AM é utilizado, as dispersões obtidas apresentam maior estabilidade. A melhoria da estabilidade das dispersões é atribuída ao fato de este monômero atuar na superfície das partículas formando uma camada protetora hidratada, na qual exibe forças estéricas e elétricas que previnem a coagulação das partículas. Dessa forma, optou-se por sintetizar látices baseados em EA, EMA, AA e AM, o que proporcionou a obtenção de látices com altos rendimentos e sem a formação de coágulos.

4.1 Titrimetria

A Figura mostra curvas de titulação (na forma de pH em função de $r_{NaOH/AA}$, visto que quando $r_{NaOH/AA}$ aumenta a quantidade de NaOH, adicionado, aumenta em relação ao AA, proveniente da cadeia polimérica) para os látices sintetizados neste trabalho. Pode-se observar que quando $r_{NaOH/AA}$ aumenta, as curvas para o Látex III e Látex IV alcançam maiores valores de pH do que o Látex I e Látex II. Outra interessante observação desta figura se dá ao analisar o ponto de viragem dos látices, onde, para o Látex I e Látex II os pontos de viragens ocorrem em valores maiores de $r_{NaOH/AA}$ do que para o Látex III e Látex IV. Estas situações podem ser interpretadas sob dois diferentes (e conflitantes) pontos de vista.

- *Maior teor de EA favorece a ocorrência de grupos carboxilas na superfície e/ou faz com que partículas de látex sejam mais susceptíveis a difusão de NaOH, aumentando a disponibilidade de grupos carboxilas. De acordo com Quadrat et*

4 Resultados e discussão

*al.*²⁰, o aumento inicial de pH mais brusco significa que há menos grupos carboxilas disponíveis para a neutralização, Snuparek *et al* descobriram que, da mesma forma, uma mudança mais alta no pH durante a titulação, implica em uma menor disponibilidade de grupos carboxilas para a neutralização. Diante dos resultados obtidos neste ensaio, pode-se inferir que grupos carboxilas dos Látex I e Látex II estão mais disponíveis para neutralização. Em outras palavras, quando o teor de EA é aumentado na dispersão, a quantidade de grupos carboxilas acessíveis para a neutralização é aumentado.

4 Resultados e discussão

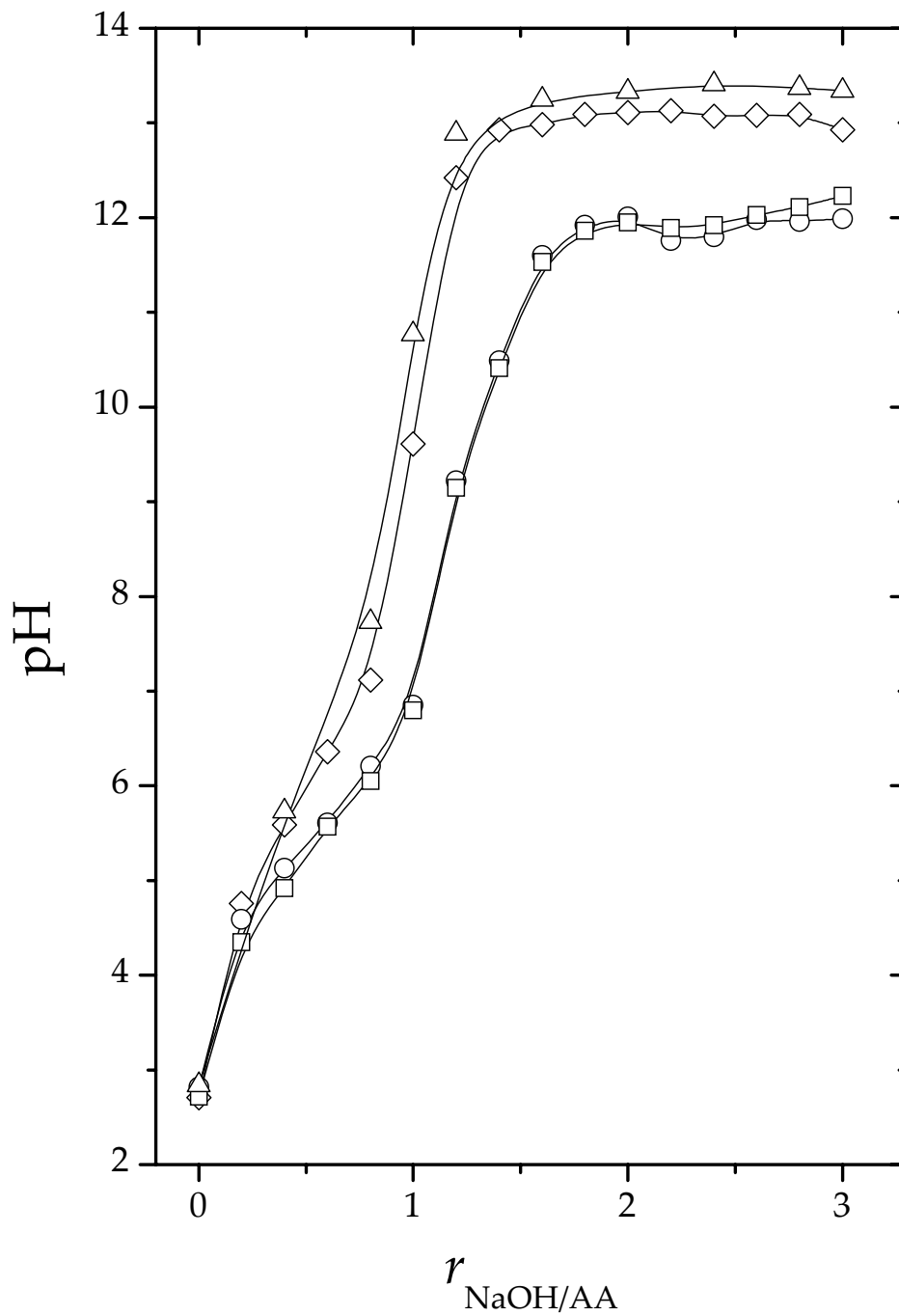


Figura 12 - pH em função da razão de espessamento ($r_{NaOH/AA}$) para os látex usados neste trabalho. Círculos: Látex I. Quadrados: Látex II. Triângulos: Látex III. Diamantes: Látex IV.

4 Resultados e discussão

- *Maior teor de EMA favorece a ocorrência de grupos carboxilas na superfície das partículas.* Por outro lado, poder-se-ia admitir que para o alto teor de AA usado neste trabalho (20 m/m%) todos os grupos carboxila estão disponíveis para neutralização (moléculas de água se encontram aglomeradas no interior das partículas, resultando na ocorrência de uma estrutura porosa). Entretanto, grupos carboxilas localizados no interior das partículas seriam menos ionizáveis (comportando-se como se fossem ácidos fracos) do que os grupos localizados na superfície das partículas. Neste caso, um aumento de pH inicial menos brusco, significaria condições nas quais grupos carboxila se comportam como ácido mais fraco, visto que os grupos carboxilas internos estão muito próximos uns dos outros, havendo assim a possibilidade de formarem ligações de hidrogênio entre si. Dessa forma, sua capacidade de serem ionizados será diminuída. Sendo assim, de acordo com este ponto de vista, quando o teor de EMA foi aumentado na dispersão, a ocorrência de grupos na superfície das partículas foi privilegiada.

Nas próximas secções estão relatados os resultados de turbidimetria, reometria e tensiometria que serão analisados, sob a luz destas hipóteses, de forma que se possa escolher a mais adequada para a explicação dos fenômenos envolvidos.

4.2 Turbidimetria

Na Figura está representada graficamente a turbidez como uma função de $r_{NaOH/AA}$ para os látices sintetizados neste trabalho. Pode-se observar que para $r_{NaOH/AA} = 0$, a turbidez diminui quando o teor de EA é diminuído (do Látex I para o Látex IV). Em outras palavras, partículas ricas em monômero mais hidrofílico (EA) apresentam maiores dimensões. Isto pode estar relacionado ao mecanismo de polimerização. Ou seja, quando o mecanismo de polimerização de nucleação homogênea é o mecanismo majoritário ocorre uma limitada floculação de partículas nucleadoras, gerando partículas finais de dimensões maiores, promovendo maior estabilidade às partículas, como descrito na seção 2.1.1.

Analisando a Tabela 2, a qual ilustra a solubilidade em água de todos os monômeros utilizados na síntese destes látices acrílicos, pode-se ver que a solubilidade em água do EA é muito maior do que a do EMA, indicando que o mecanismo envolvendo a nucleação homogênea é favorecido quando a concentração de EA é aumentada. O aumento na turbidez para os látices não neutralizados, na mesma direção do aumento de EA, indica a floculação de partículas nucleadoras instáveis na fase contínua, confirmando a argumentação sobre o mecanismo de nucleação homogênea.

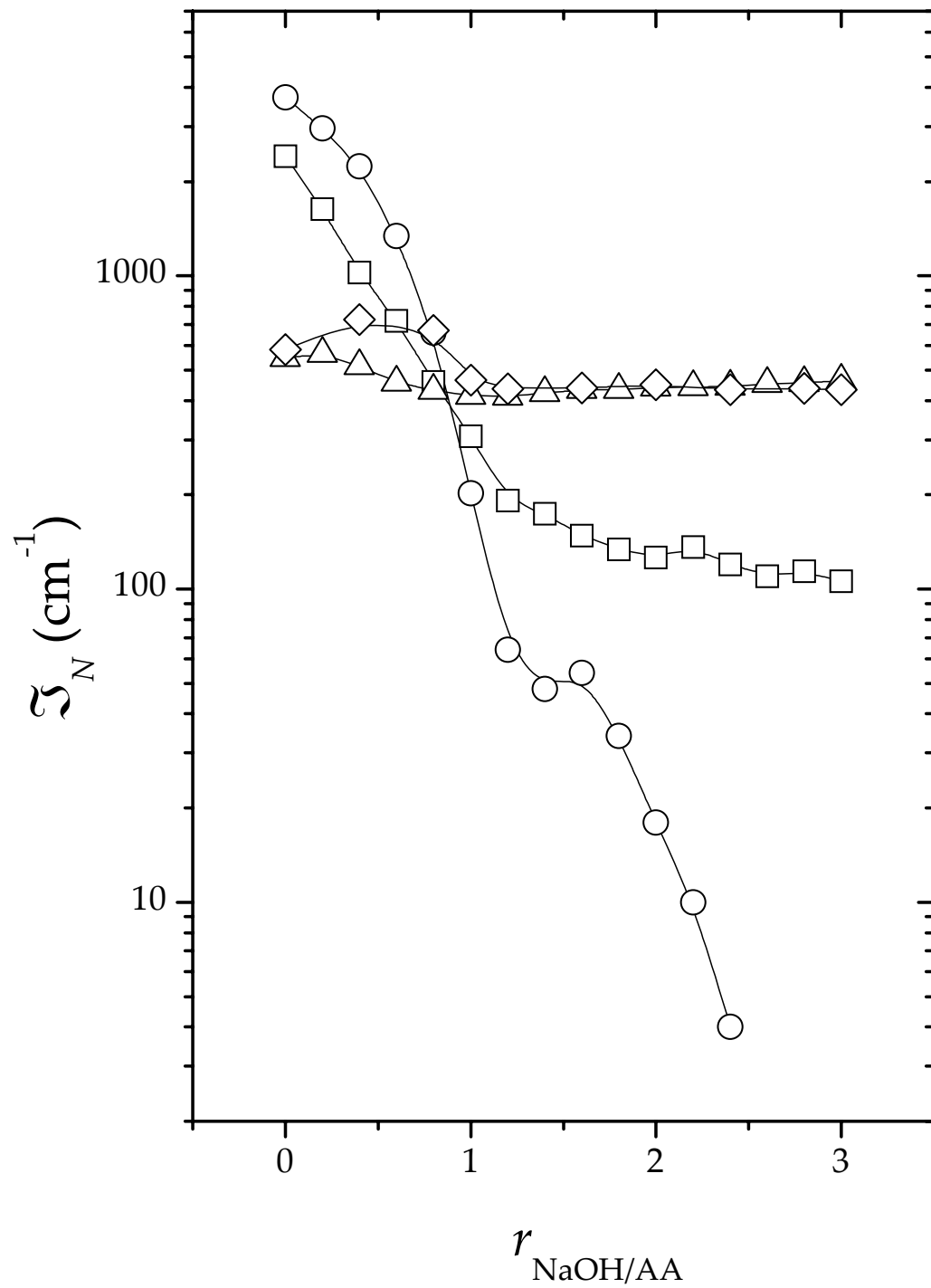


Figura 13 - Turbidez normalizada, \mathfrak{S}_N , em função da razão de espessamento ($r_{\text{NaOH/AA}}$) para os látex usados neste trabalho. Círculos: Látex I. Quadrados: Látex II. Triângulos: Látex III. Diamantes: Látex IV.

4 Resultados e discussão

Porém a situação é completamente diferente para altos valores de $r_{NaOH/AA}$, na qual a turbidez diminui com o aumento do teor de EA. Em outras palavras, pode-se inferir que quando o teor de EA é aumentado, as partículas são mais solubilizadas pelo álcali.

Tabela 2: Solubilidade em água dos monômeros usados neste trabalho.³⁵

| Monômero | Solubilidade em Água (m/m%) |
|----------------------------|-----------------------------|
| Ácido Acrílico (AA) | ∞ |
| Acrilamida (AM) | 215 |
| Acrilato de Etila (EA) | 1,5 |
| Metacrilato de Etila (EMA) | 0,10 |

A solubilização efetiva das partículas está relacionada a uma distribuição mais homogênea de AA ao longo das cadeias macromoleculares. Para baixos graus de homogeneidade parte de uma dada cadeia macromolecular, mais rica em AA, será solubilizada e outra parte, mais hidrofóbica, será segregada no centro da partícula, formando uma estrutura similar a uma micela. Como consequência, quando o teor EMA aumenta, a tendência de haver partículas com o núcleo rico em EMA é maior: isso resultará em dispersões com altos valores de turbidez para elevados valores de $r_{NaOH/AA}$, concordando com o segundo ponto de vista descrito na seção 4.1, a respeito da distribuição de AA, ou seja, látex ricos em EA apresentam grupos carboxilas mais

4 Resultados e discussão

homogeneamente distribuídos. Finalmente, deve-se ter em mente que a polimerização pode ser também afetada pela razão de reatividade dos monômeros. Contudo, esta influência pareceu ser mínima (em comparação com a solubilidade dos monômeros), visto que a determinação do teor de componentes não-voláteis indicou um rendimento de praticamente 100 % para todos os látices sintetizados neste trabalho.

A turbidez está relacionada com a concentração e tamanho das partículas, e reconhecemos que usando este método apresenta um problema: *o que estaria influenciando a turbidez: a concentração de partículas ou o tamanho das partículas?* Uma opção seria a determinação do tamanho de partícula por espalhamento de luz dinâmico; uma segunda opção seria usar o procedimento usado por Avena *et al.* quando monitorando a dissolução de partículas de hidróxido de cromo usando turbidimetria³⁶. Por motivos de simplicidade a segunda opção foi escolhida para o desenvolvimento deste trabalho. O ponto inicial deste método é a relação entre turbidez, \mathfrak{T} , massa das partículas, m_p , número de partículas por volume, C_p , densidade da partícula, ρ , e o comprimento de onda da radiação espalhada, λ :

$$\mathfrak{T} = \frac{Bm_p^2}{\lambda^4\rho^2}C_p, \quad (4-1)$$

onde B é uma constante que leva em consideração a geometria da partícula e o índice de refração das fases líquida e sólida.

Pode-se definir α como sendo o grau de solubilização das partículas:

$$\alpha = \frac{W_0 - W_{r_{NaOH/AA}}}{W_0}, \quad (4-2)$$

Onde W_0 é a massa total das partículas na dispersão sem neutralização e $W_{r_{NaOH/AA}}$ é a massa total das partículas a um dado valor de $r_{NaOH/AA}$. Aqui existem duas situações diferentes:

4 Resultados e discussão

- A solubilização ocorre pelo completo consumo das partículas. Neste caso, como mostrado na Equação (4-1), a massa total das partículas será diretamente proporcional ao número de partículas, o qual é diretamente proporcional a concentração das partículas, C_p , sendo esta diretamente proporcional a turbidez e, finalmente, sendo a turbidez diretamente proporcional a absorbância, é possível fazer a seguinte correlação:

$$\alpha_1 = \frac{A_0 - A_{r_{NaOH/AA}}}{A_0}, \quad (4-3)$$

na qual A_0 é a absorbância da dispersão sem neutralização e $A_{r_{NaOH/AA}}$ é a absorbância da dispersão a um dado valor de $r_{NaOH/AA}$.

- O número de partículas permanece constante e as partículas são solubilizadas de fora para dentro. Desta forma o volume das partículas diminui: conseqüentemente, a massa das partículas (m_p) é proporcionalmente diminuída. Neste caso, a massa das partículas é proporcional à raiz quadrada da turbidez, como pode-se ver na Equação (4-4). Em outras palavras:

$$\alpha_2 = \frac{A_0^{1/2} - A_{r_{NaOH}}^{1/2}}{A_0^{1/2}} \quad (4-4)$$

No que tange o presente trabalho, o bom senso indica que a segunda hipótese descreve o processo de solubilização mais adequadamente. De forma a verificar se isso é correto a Figura mostra α_1 e α_2 como uma função de $r_{NaOH/AA}$. Pode-se observar que, embora α_1 e α_2 tenham sido calculados por pontos de vista diferentes, seus comportamentos são equivalentes em termos de análises qualitativas. Analisando-se esta figura, pode-se ver que para o Látex I e Látex II, os valores de α estão próximos da unidade, indicando uma quase completa solubilização das partículas. De acordo com estes dados, o Látex I, o qual é o mais rico em EA, é o mais solubilizado. Com relação ao Látex III e Látex IV, pode-se

4 Resultados e discussão

ver que a baixos valores de $r_{NaOH/AA}$ surge a ocorrência de um mínimo em α . Visto que α é um parâmetro que representa a solubilização das partículas, este mínimo está relacionado à ação do NaOH adicionado, pois o mesmo atua como um eletrólito de baixa massa molar, o qual inicialmente induz a coagulação das partículas (a estabilidade das dispersões coloidais geralmente diminui quando a concentração de eletrólitos é aumentada, devido a diminuição da espessura da dupla camada)³⁷ e então, quando a concentração de NaOH é aumentada, isso re-solubiliza as partículas são ressolubilizadas, via neutralização das carboxilas. Este efeito é mais pronunciado no Látex IV.

4 Resultados e discussão

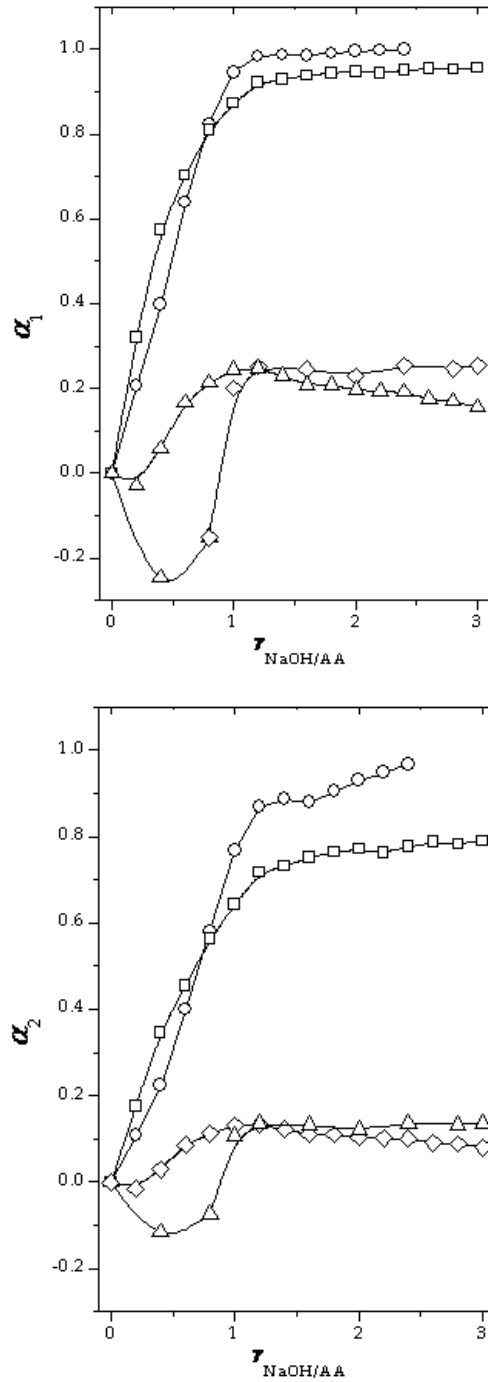


Figura 14 - Coeficientes de solubilização – α_1 , [Equação (17)], e α_2 , [Equação (18)], –em função da razão de espessamento ($r_{NaOH/AA}$) para os látex usados neste trabalho. Círculos: Látex I. Quadrados: Látex II. Triângulos: Látex III. Diamantes Látex IV.

4.3 Análise reológica

4.3.1 Viscosimetria capilar

A Figura mostra a relação entre a viscosidade dinâmica, μ , e $r_{NaOH/AA}$ para os látices sintetizados neste trabalho. Esta figura pode nos dar informação sobre o mecanismo de polimerização envolvido na síntese destes látices, mais especificamente, sobre a possibilidade de ocorrência de uma expressiva copolimerização em solução do ácido acrílico e da acrilamida, visto que estes monômeros são altamente solúveis em água. Se isto ocorreu (na ausência de polimerização com EMA, ou EA, pelo crescimento de cadeias ricas em acrilamida e ácido acrílico sem a ocorrência de nucleação homogênea nem heterogênea) os látices não neutralizados deveriam apresentar coeficientes de viscosidade os quais deveriam ser uma função do teor de EMA. Mais especificamente, quando o teor de EMA é aumentado, a tendência de formar macromoléculas de acrilamida/(ácido acrílico) solúvel em água deveria também aumentar, resultando em um aumento na viscosidade para os látices não neutralizados (visto que as macromoléculas devem estar solubilizadas na fase aquosa). Como pode-se ver na Figura , os coeficientes de viscosidade para os látices não neutralizados são praticamente os mesmos, significando que a polimerização em solução parece ser bastante improvável.

Está bem relatado na literatura que a solubilização de polieletrólitos em água aumenta pronunciadamente a viscosidade das soluções resultantes, devido ao intumescimento das partículas, e que quanto maior a disponibilidade de grupos carboxila maior será sua viscosidade^{20, 24, 26}. De acordo com o ponto de vista ligeiramente modificado desenvolvido neste trabalho para látices com altos teores de AA, grupos carboxilas são mais homogeneamente distribuídos dentro das partículas

4 Resultados e discussão

quando o teor de EA é aumentado. Com isso, a solubilização das partículas é maior, resultando em um aumento nas dimensões macromoleculares, a qual leva ao aumento na viscosidade da dispersão. Pode-se ver também na Figura que no caso de látices com maior teor de EMA, há um máximo na viscosidade: o mesmo tipo de comportamento foi relatado por Fernandes *et al.*³⁸, para poli(ácido acrílico), e isto foi explicado ocorrer devido ao efeito polieletrólítico. A um valor crítico de $r_{NaOH/AA}$ quase todos os grupos carboxila estão neutralizados e o NaOH comporta-se como um eletrólito de baixa massa molar. Neste caso, seus íons blindarão os grupos carboxilas diminuindo as forças repulsivas diminuindo as dimensões macromoleculares e, conseqüentemente, a viscosidade da solução. Os mesmos tipos de máximos são esperados ocorrer para o Látex I e Látex II, entretanto estas condições críticas devem ocorrer a valores muito maiores de $r_{NaOH/AA}$, o qual é consistente com a explicação da distribuição de grupos carboxilas mais homogênea ao longo das cadeias macromoleculares para estes látices.

4 Resultados e discussão

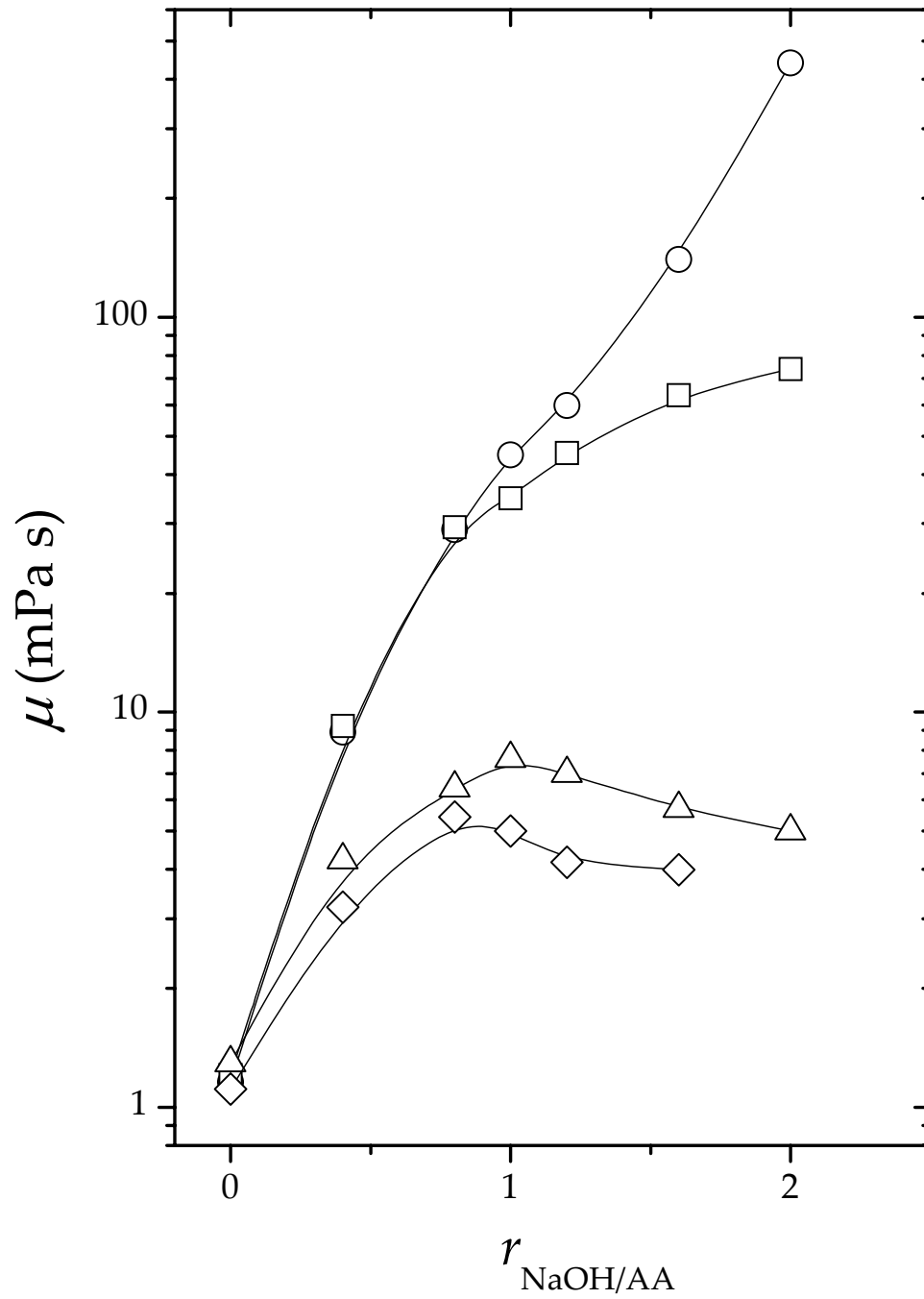


Figura 15 - Viscosidade, μ , em função da razão de espessamento ($r_{NaOH/AA}$) para os látexes usados neste trabalho. Círculos: Látex I. Quadrados: Látex II. Triângulos: Látex III. Diamantes: Látex IV.

4.3.2 Reometria

Com relação à dependência entre a taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento, a Figura mostra que a lei da potência, expressa pela Equação (2-14) descreve apropriadamente o comportamento reológico de todos os látices. Na Figura pode-se ver os valores de n obtidos pela Equação (2-14), a diferentes valores de $r_{NaOH/AA}$ para todos os látices. Quando $r_{NaOH/AA} = 0$, todos os látices apresentam comportamento dilatante. O mesmo tipo de comportamento foi descoberto para dispersões de óxido de alumínio e foi atribuído à transição ordem-desordem da estrutura coloidal, resultando em escoamento turbulento; outra provável causa é a orientação do escoamento da fase dispersa (esta orientação favorece interações interparticulares, resultando em agregados)³⁹. Quando $r_{NaOH/AA}$ é aumentado, o comportamento do fluido é claramente pseudoplástico, onde o caráter pseudoplástico é mais aparente quando o teor de EA é aumentado. A ruptura de interações entre altas quantidades de segmentos de copolímero solubilizados certamente é a causa para este aumento em seu caráter pseudoplástico.

4 Resultados e discussão

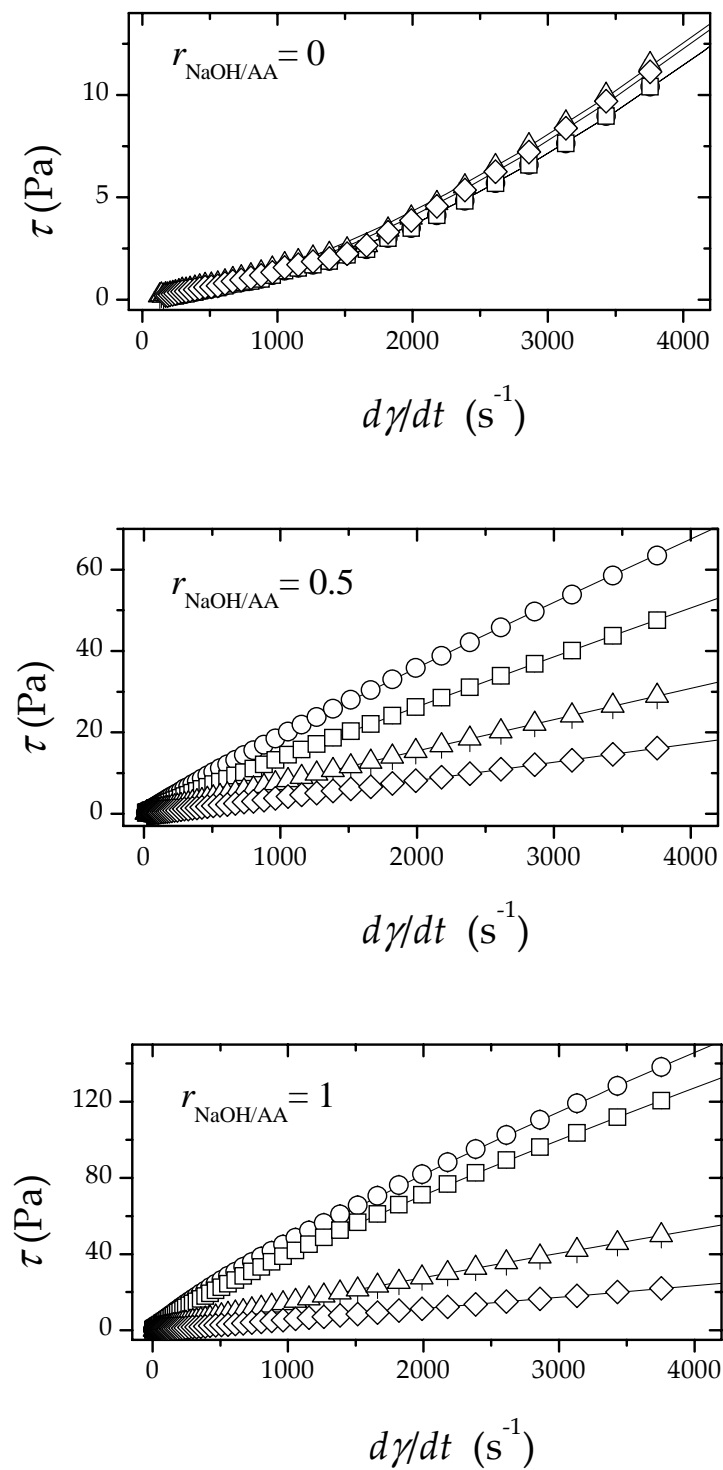


Figura 16 - Tensão de cisalhamento, τ , em função da taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma} = d\gamma/dt$, para os látexes usados neste trabalho, com $r_{NaOH/AA} = 0; 0,5$ e 1. Círculos: Látex I. Quadrados: Látex II. Triângulos: Látex III. Diamantes: Látex IV.

4 Resultados e discussão

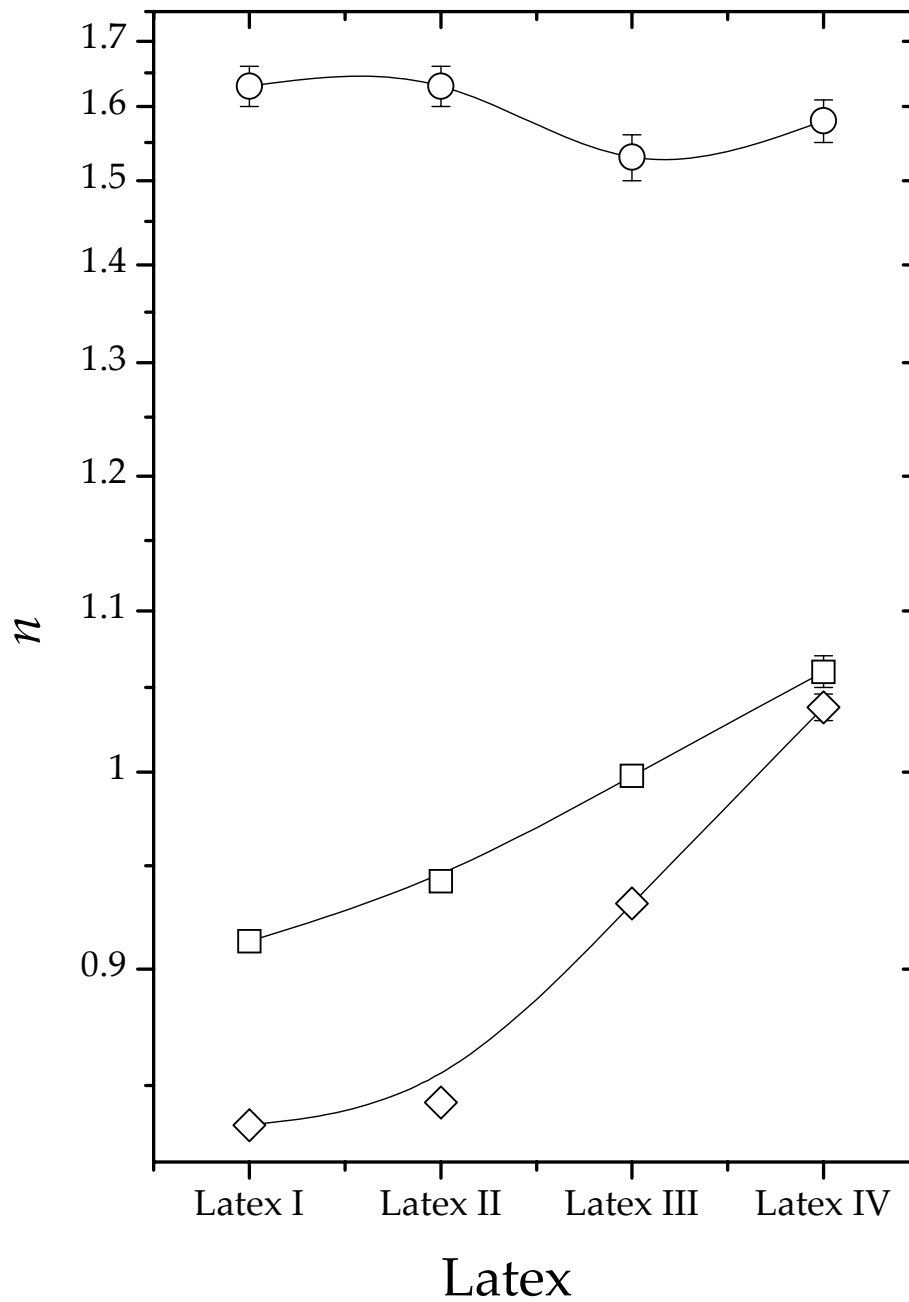


Figura 17 - Valores de n para os látices usados neste trabalho. Círculos: $r_{NaOH/AA} = 0$. Quadrados: $r_{NaOH/AA} = 0,5$. Diamantes: $r_{NaOH/AA} = 1$.

4.4 Tensiometria

A Figura mostra relações entre a tensão superficial, γ_s , e $r_{NaOH/AA}$ para todos os látices sintetizados neste trabalho. A concentração mássica de SDS por volume na polimerização foi aproximadamente $0,003 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (após a diluição para os ensaios de tensiometria), a qual está abaixo da CMC do SDS (relatado na literatura como estando entre $0,004 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ e $0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, dependendo do pH e da concentração de outros eletrólitos⁴⁰). Adicionalmente, grande parte do SDS está envolvido na estabilização das partículas, certamente resultando em uma concentração de SDS na fase líquida muito menor do que $0,003 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Este parece ser o caso, visto que em nestes ensaios γ_s foi maior do 50 mNm^{-1} (na CMC γ_s é relatado na literatura ser menor do 40 mNm^{-1} , na presença de sais)⁴¹. Como conseqüência, pode-se assumir que mudanças na tensão superficial ocorrem em função da solubilização do copolímero, da liberação do SDS das superfícies das partículas para a fase contínua e da adição de eletrólito de baixa massa molar (NaOH). De acordo com a Figura , pode-se ver que inicialmente há uma diminuição na tensão superficial quando $r_{NaOH/AA}$ é aumentado, para todos os látices. Esta diminuição pode ser devido às seguintes razões:

- Brown e Zhao descobriram que o SDS interage com grupos carboxilas protonados na superfície de látices de estireno-butadieno, via ligações de hidrogênio⁴². Outra possibilidade é que partes hidrofóbicas de moléculas do SDS interajam com a superfície hidrofóbica das partículas. Quando $r_{NaOH/AA}$ é aumentado, as moléculas do SDS são desorvidas das partículas, visto que haveria menos prótons disponíveis para formar ligações de hidrogênio, como citado por Brown e Zhao, ou como uma explicação alternativa, seria porque a

4 Resultados e discussão

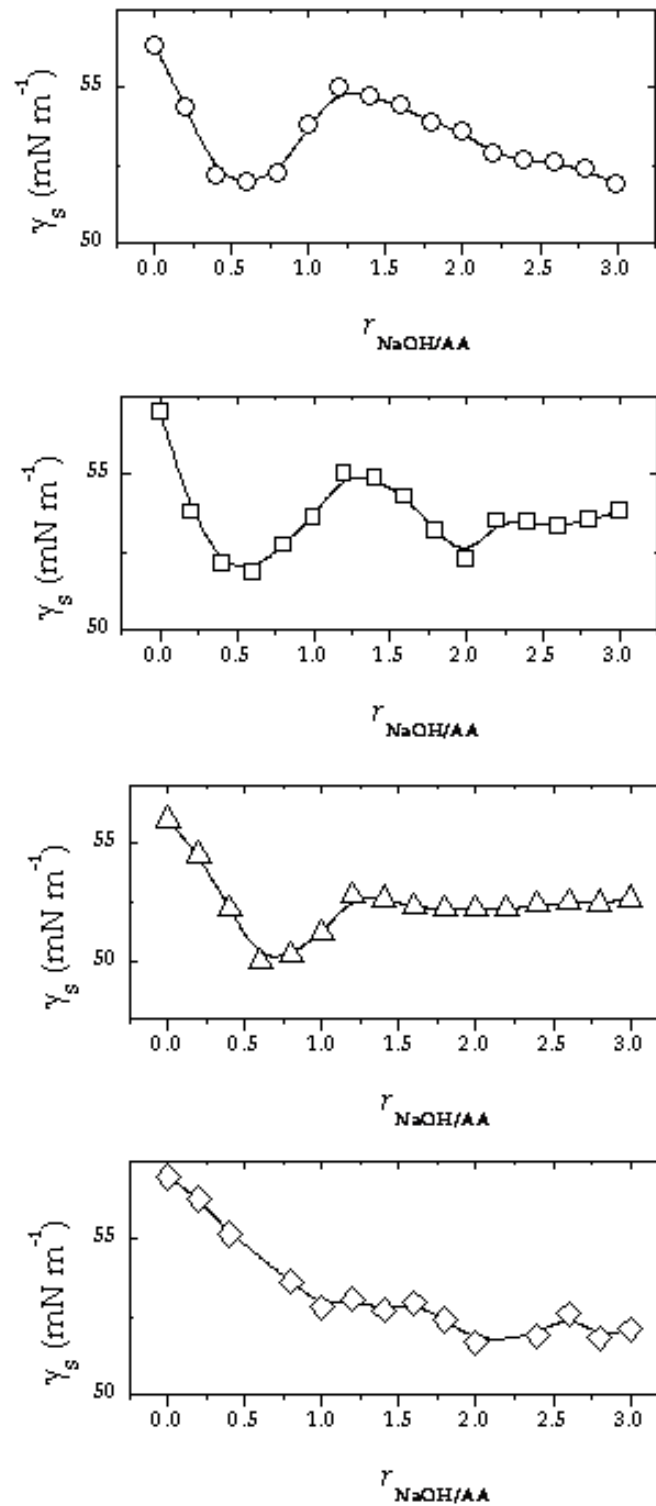


Figura 18 - Tensão superficial, γ_s , em função da razão de espessamento, $r_{\text{NaOH/AA}}$, para os látexes sintetizados neste trabalho. Círculos: Látex I. Quadrados: Látex II. Triângulos: Látex III. Diamantes: Látex IV.

4 Resultados e discussão

superfície da partícula estaria mais polar, desfavorecendo interações com partes não polares das moléculas do SDS. Dessa forma, moléculas de SDS estariam sendo desorvidas da superfície das partículas e sendo adsorvidas na interface líquido-ar, diminuindo assim a tensão superficial.

- A solubilização de partes das partículas geraria macromoléculas anfifílicas, as quais migrariam para a interface líquido-ar e se comportariam como tensoativos^{43, 44}.

Quando $r_{NaOH/AA}$ é aumentada uma tensão superficial mínima é alcançada, e depois γ_s aumenta até um máximo para o Látex I, Látex II e Látex III. Possíveis explicações para esse comportamento são:

- Fainerman *et al.*⁴⁵, demonstraram que quando a viscosidade é aumentada, são obtidos valores aparentes de tensão superficial quando usando um tensiômetro que utilize um sistema de liberação de bolhas para detecção da tensão superficial. Como previamente foi relatado, a solubilização das partículas resulta em aumento na viscosidade.
- Poliacrilatos modificados hidrofobicamente em solução também podem sofrer associações com moléculas de SDS.^{46, 47} Quando as dimensões das cadeias macromoleculares são aumentadas (em outras palavras, quando $r_{NaOH/AA}$ aumenta), a probabilidade de ocorrer reassociação de moléculas de SDS com macromoléculas solubilizadas também é aumentada. A formação destas estruturas remove as moléculas de SDS da interface líquido-ar, resultando em um aumento na tensão superficial.

É muito evidente que este mínimo não ocorre para o Látex IV. Este é um resultado consistente com uma estrutura na qual os grupos carboxilas estariam menos homogeneamente distribuídos. Para este látice não há aumento significativo na

4 Resultados e discussão

viscosidade nem aumento na possibilidade de interações entre as moléculas de SDS com segmentos macromoleculares solubilizados.

Capítulo 5

Conclusões

5 CONCLUSÕES

- O espessamento por álcali de látices acrílicos com alto teor de ácido acrílico é, como já estabelecido na literatura, altamente dependente da distribuição dos grupos carboxilas dentro das partículas de látex.
- De acordo com o mais comum ponto de vista, quanto mais hidrofóbico for a natureza do comonômero mais grupos carboxilas (do ácido acrílico) estão menos disponíveis para neutralização. Segmentos macromoleculares ricos neste comonômero impedem o acesso de íons NaOH aos grupos carboxilas nas partículas.
- Como um ponto de vista alternativo, foi proposto aqui que comonômeros hidrofílicos favorecem a nucleação homogênea, que é uma componente da polimerização em emulsão, resultando em partículas com grupos carboxila mais homogeneamente distribuídos.
- Quando látices formados com estes comonômeros mais hidrofílicos são neutralizados, demonstram maior eficiência na solubilização das partículas, resultando em um pronunciado efeito do espessamento por álcali.

REFERÊNCIAS

1. CHERN, C. S. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. **Progress in Polymer Science**, v. 31, n. 5, p. 443-486, 2006.
2. URBAN, D.; Takamura., K. **Polymer dispersions and their industrial applications**. North Carolina: Wiley-VCH, 2002.
3. JOVANOVIC, R.; DUBE, M. A. Screening experiments for butyl acrylate/vinyl acetate pressure-sensitive adhesives. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 17, p. 6668-6675, 2005.
4. BUTLER, L. N.; FELLOWS, C. M.; GILBERT, R. G. Effect of surfactants used for binder synthesis on the properties of latex paints. **Progress in Organic Coatings**, v. 53, n. 2, p. 112-118, 2005.
5. ZHENG, W. J.; SAUER, D.; MCGINITY, J. W. Influence of hydroxyethylcellulose on the drug release properties of theophylline pellets coated with Eudragit (R) RS 30 D. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 59, n. 1, p. 147-154, 2005.
6. KANG, K. et al. The properties of covalently immobilized trypsin on soap-free P(MMA-EA-AA) latex particles. **Macromolecular Bioscience**, v. 5, n. 4, p. 344-351, 2005.

Referências

7. LYNGBERG, O. K. et al. Permeability and reactivity of *Thermotoga maritima* in latex bimodal blend coatings at 80 degrees C: a model high temperature biocatalytic coating. **Extremophiles**, v. 9, n. 3, p. 197-207, 2005.
8. TIGLI, R. S.; EVREN, V. Synthesis and characterization of pure poly(acrylate) latexes. **Progress in Organic Coatings**, v. 52, n. 2, p. 144-150, 2005.
9. ODIAN, G. **Principles of polymerization**. New York. 1991.
10. HARKINS, W. D. A General theory of the reaction loci in emulsion polymerization. **Journal of Chemical Physics**, v. 13, n. 9, p. 381-382, 1945.
11. HARKINS, W. D. A General theory of the reaction loci in emulsion polymerization .2. **Journal of Chemical Physics**, v. 14, n. 1, p. 47-48, 1946.
12. HARKINS, W. D. A General theory of the mechanism of emulsion polymerization. **Journal of the American Chemical Society**, v. 69, n. 6, p. 1428-&, 1947.
13. SMITH, W. V. The kinetics of styrene emulsion polymerization. **Journal of the American Chemical Society**, v. 70, n. 11, p. 3695-3702, 1948.
14. SMITH, W. V. Chain initiation in styrene emulsion polymerization. **Journal of the American Chemical Society**, v. 71, n. 12, p. 4077-4082, 1949.
15. SMITH, W. V.; EWART, R. H. Kinetics of emulsion polymerization. **Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 6, p. 592-599, 1948.

Referências

16. PRIEST, W. J. Particle growth in the aqueous polymerization of vinyl acetate. **Journal of Physical Chemistry**, v. 56, n. 9, p. 1077-1082, 1952.
17. ROE, C. P. Surface chemistry aspects of emulsion polymerization. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 60, n. 9, p. 20-33, 1968.
18. REUVERS, A. J. Control of rheology of water-borne paints using associative thickeners. **Progress in Organic Coatings**, v. 35, n. 1-4, p. 171-181, 1999.
19. QUADRAT, O. et al. Viscoelastic behaviour of butyl acrylate/styrene/2-hydroxyethyl methacrylate/acrylic acid latices thickened with associative thickeners. **Comptes Rendus Chimie**, v. 6, n. 11-12, p. 1411-1416, 2003.
20. QUADRAT, O.; HORSKY, J.; SNUPAREK, J. Effect of styrene units in latices of acrylate copolymers with structured particles on the thickening with associative thickeners. **Progress in Organic Coatings**, v. 50, n. 3, p. 166-171, 2004.
21. QUADRAT, O. et al. Thickening of butyl acrylate/styrene/2-hydroxyethyl methacrylate/acrylic acid latices with an HEUR associative thickener. **Progress in Organic Coatings**, v. 42, n. 1-2, p. 110-115, 2001.
22. QUADRAT, O. et al. Thickening of acrylic lattices with dispersions of crosslinked ethyl acrylate-methacrylic acid copolymers. **Progress in Organic Coatings**, v. 46, n. 1, p. 1-7, 2003.

Referências

23. HORSKY, J. et al. Effect of alkalization on carboxylated latices prepared with various amount of a non-ionogenic hydrophilic comonomer 2-hydroxyethyl methacrylate. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 180, n. 1-2, p. 75-85, 2001.
24. QUADRAT, O. et al. Swelling and dissolution of latex dispersions of the ethyl acrylate-methacrylic acid copolymers during alkalization. **Colloid and Polymer Science**, v. 268, n. 6, p. 493-499, 1990.
25. KAWAGUCHI, S.; YEKTA, A.; WINNIK, M. A. Surface characterization and dissociation properties of carboxylic acid core-shell latex particle by potentiometric and conductometric titration. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 176, n. 2, p. 362-369, 1995.
26. QUADRAT, O. et al. Effect of "hard" comonomers styrene and methyl methacrylate in ethyl acrylate/acrylic acid latices on their thickening with associative thickener. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 253, n. 1-3, p. 163-168, 2005.
27. SNUPAREK, J.; QUADRAT, O.; HORSKY, J. Effect of styrene and methyl methacrylate comonomers in ethyl acrylate/methacrylic acid latex on particle alkali-swellability, film formation and thickening with associative thickeners. **Progress in Organic Coatings**, v. 54, n. 2, p. 99-103, 2005.
28. MUNK, P. **Introduction macromolecular science**. New York: John Wiley & SONS, 1989.

Referências

29. ATKINS, P. **Physical chemistry**. Oxford: Oxford University Press, 1987.
30. HIEMENZ, P. C. **Polymer chemistry: the basic concepts**. New York: 1984.
31. CASTELLAN, G. **Fundamentos de físico-química**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos S. A (LTC). 1986.
32. DE VASCONCELOS, C. L.; PEREIRA, M. R.; FONSECA, J. L. C. Solvent composition and rheology of starch-DMSO-water solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 80, n. 8, p. 1285-1290, 2001.
33. TANG, L. S. et al. Emulsifier-minor emulsion copolymerization of BA-MMA-St-MAA (or AA)-N-MA. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 92, n. 5, p. 2923-2929, 2004.
34. CHEN, S. A.; LEE, S. T. Kinetics and mechanism of emulsifier-free emulsion polymerization: Styrene hydrophilic comonomer (acrylamide) system. **Macromolecules**, v. 24, n. 11, p. 3340-3351, 1991.
35. ATHAWALE, V. D.; RATHI, S. C. Role and relevance of polarity and solubility of vinyl monomers in graft polymerization onto starch. **Reactive & Functional Polymers**, v. 34, n. 1, p. 11-17, 1997.
36. AVENA, M. J. et al. Dissolution of chromium hydroxides monitored by turbidimetry. **Langmuir**, v. 12, n. 26, p. 6659-6664, 1996.

Referências

37. HUANG, H. H.; RUCKENSTEIN, E. Effect of steric, double-layer, and depletion interactions on the stability of colloids in systems containing a polymer and an electrolyte. **Langmuir**, v. 22, n. 10, p. 4541-4546, 2006.
38. FERNANDES, A. L. P. et al. Characterization of polyelectrolyte effect in poly(acrylic acid) solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 89, n. 1, p. 191-196, 2003.
39. DE VASCONCELOS, C. L. et al. Rheology of concentrated alumina-polyelectrolyte systems. **Colloid and Polymer Science**, v. 282, n. 6, p. 596-601, 2004.
40. LIN, C. E. Determination of critical micelle concentration of surfactants by capillary electrophoresis. **Journal of Chromatography A**, v. 1037, n. 1-2, p. 467-478, 2004.
41. PROSSER, A. J.; FRANCES, E. I. Adsorption and surface tension of ionic surfactants at the air-water interface: review and evaluation of equilibrium models. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 178, n. 1-3, p. 1-40, 2001.
42. BROWN, W.; ZHAO, J. X. Interactions between sodium dodecyl-sulfate and styrene-butadiene copolymer latex-particles with carboxyl groups studied using dynamic light-scattering and electrophoretic mobility measurements. **Langmuir**, v. 10, n. 10, p. 3395-3401, 1994.

Referências

43. SAWADA, H. et al. Synthesis and surfactant properties of novel acrylic acid co-oligomers containing fluoroalkylated end-groups: A new approach to polymeric inhibitors of human immunodeficiency virus type-1. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 77, n. 1, p. 51-64, 1996.
44. WU, N.; PARRIS, J. Interaction of water-soluble acrylic polymers with alcohols in aqueous solutions. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 167, n. 1-2, p. 179-187, 2000.
45. FAINERMAN, V. B. et al. Correction for the aerodynamic resistance and viscosity in maximum bubble pressure tensiometry. **Langmuir**, v. 20, n. 5, p. 1721-1723, 2004.
46. ILIOPOULOS, I.; WANG, T. K.; AUDEBERT, R. Viscometric evidence of interactions between hydrophobically modified poly(sodium acrylate) and sodium dodecyl-sulfate. **Langmuir**, v. 7, n. 4, p. 617-619, 1991.
47. LI, Y.; KWAK, J. C. T. Rheology of hydrophobically modified polyacrylamide-co-poly(acrylic acid) on addition of surfactant and variation of solution pH. **Langmuir**, v. 20, n. 12, p. 4859-4866, 2004.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)