

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



Síntese e caracterização de látices acrílicos reticulados com
(1,6-diacrilato propoxilato hexanodiol) via polimerização em emulsão

Guymmann Clay da Silva

Dissertação de Mestrado
Natal/RN, fevereiro de 2008

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Mestranda: Guymmann Clay da Silva

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE LÁTICES ACRÍLICOS RETICULADOS
COM (1,6 - DIACRILATO PROPOXILATO HEXANODIOL) VIA
POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO**

Orientador: José Luís Cardozo Fonseca

Natal, Março de 2008

Guymmann Clay da Silva

**Síntese e caracterização de látices acrílicos reticulados com
(1,6-diacrilato propoxilato hexanodiol) via polimerização em
emulsão**

*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*

Orientador: José Luís Cardozo Fonseca

Natal, Fevereiro de 2008.

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / SISBI / Biblioteca Setorial
Especializada do Centro de Ciências Exatas e da Terra – CCET.

Silva, Guymmann Clay da.

Síntese e caracterização de látices acrílicos reticulados com (1,6-diacrilato propoxilato hexanodiol) via polimerização em emulsão / Guymmann Clay da Silva.
– Natal, 2008.

76 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. 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. Látices acrílicos – Dissertação. 2. Espessamento – Dissertação. 3. Reticulação – Dissertação. 4. Polimerização em emulsão – Dissertação. I.Fonseca, José Luís Cardozo. II.Título.

RN/UF/BSE-CCET

CDU: 549

GUYMMANN CLAY DA SILVA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE LÁTICES ACRÍLICOS RETICULADOS
COM (1,6-DIACRILATO PROPOXILATO HEXANODIOL)
VIA POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO**

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.

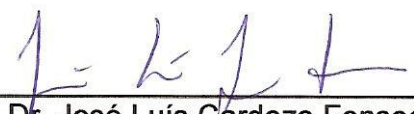
Aprovada em: 29/02/2008

Comissão Examinadora:


Prof. Dr. Ariosvaldo Alves Barbosa Sobrinho – UFCG/PB


Prof. Dr. Humberto Conrado Duarte – UFRN


Profa. Dra. Márcia Rodrigues Pereira – UFRN


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

A minha querida família

Ao meu irmão: Adriano

In memoriam

AGRADECIMENTOS

Dirijo o meu mais sincero agradecimento...

À Deus por nos proporcionar não só a vida, mas tudo o que existe e possa existir no universo.

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;

À minha família pelo apoio e carinho sempre presentes em minha vida;

À Prof^a. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas e ao Prof. Dr. e Marconi Floripe Ginani pelo suporte dado a este trabalho;

Aos amigos e amigas do Laboratório de Membranas e Colóides que me ajudaram na realização desse trabalho;

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

Aos amigos e amigas pelo incentivo e companheirismo dedicado, em especial, ao meu grande e eterno amigo, *Zilvam Melo dos Santos*.

RESUMO

Látices à base de ácido acrílico e metacrilato de etila, reticulados com 1,6-diacrilato de propoxilato hexanodiol, foram sintetizados via polimerização em emulsão, com diferentes composições monoméricas. Os látices sintetizados foram espessados com diferentes razões molares NaOH/(ácido acrílico) e caracterizados por titrimetria, medidas de potencial zeta, turbidimetria e viscometria capilar. Todos os látices foram coagulados com NaCl, lavados com água destilada e em seguida secos a 60 °C, para a análise de FTIR. A viscosidade intrínseca do látex não reticulado foi determinada utilizando tolueno como solvente. O potencial zeta foi usado para determinar a carga superficial das partículas e o FTIR para caracterizar os grupos funcionais dos comônômeros.

Palavras - chave: Látices acrílico. Espessamento. Reticulação. Polimerização em emulsão

ABSTRACT

Latices based on acrylic acid and ethyl methacrylate, crosslinked with 1,6-propoxylate-hexanodiol diacrylate were synthesized via emulsion polymerization with different monomeric compositions. The resultant latices were thickened with different NaOH/(acrylic acid) molar ratios and were characterized by titrimetry, zeta potential measurements, turbidimetry, and capillary viscometry. Intrinsic viscosity was determined for an uncrosslinked copolymer, using toluene as solvent. All the latices were coagulated with NaCl and washed with water at 60°C analyzed by FTIR spectrophotometry, in order to characterize functional groups from the copolymer and crosslinking agent.

Key words: Acrylic lattices. Thickening. Crosslinking. Emulsion polymerization.

LISTA DE SÍMBOLOS

nm	nanômetro;
μm	micrômetro;
μ_E	mobilidade eletroforética;
ψ_d	potencial elétrico;
$\frac{1}{\kappa}$	espessura, onde κ , é o parâmetro de Debye-Hückel;
ζ	potencial zeta, ou potencial eletrocinético;
η	viscosidade da fase dispersora;
ϵ_0	permissividade do vácuo;
ϵ	permissividade dielétrica relativa do meio;
$\tau = \frac{F_s}{A}$	Tensão de cisalhamento;
$\frac{dv_x}{dx}$	gradiente de velocidade;
$\dot{\gamma}$	taxa de cisalhamento;
η_{ap}	viscosidade aparente;
Δp	diferença de pressão entre as extremidades do capilar;
r	raio do capilar;
V'	volume do líquido que escoar no capilar;
L	comprimento do capilar;
t	tempo do fluxo através no capilar;
g	aceleração da gravidade;
H	altura da coluna do líquido;
ρ	densidade da solução;
k	constante que depende das características do viscosímetro;
t_0	tempo de escoamento do solvente puro;
η_r	viscosidade relativa;
η_{sp}	viscosidade específica;
η_{red}	viscosidade reduzida;

η_{inh}	viscosidade inerente;
T'	temperatura absoluta;
A' e B'	constantes característica do fluido para a equação de Arrhenius;
κ'	constante de Huggins;
$[\eta]$	viscosidade intrínseca;
C	Concentração da solução;
κ_{η} e α	constantes características de cada polímero;
M	massa molar
T	transmitância;
I_0	intensidade da energia radiante que incide na amostra;
I	intensidade da radiação que emerge da amostra;
ϵ	coeficiente de absorvidade molar;
c'	concentração molar do soluto;
b	comprimento do caminho ótico através da amostra;
A	absorbância;
a	absortividade;
ν	número de onda;
λ	comprimento de onda;
$\bar{\nu}$	freqüência;
ω	freqüência angular;
c	velocidade da radiação eletromagnética no vácuo;
$\%_{sólidos}$	percentagem do teor de sólidos;
m_{seco}	massa da amostra seca;
$m_{látex}$	massa do látex;
$r_{NaOH/AA}$	razão de espessamento (razão molar entre NaOH e AA);
n_{NaOH}	número de mols de NaOH adicionado;
n_{AA}	número de mols de ácido acrílico;
C_{NaOH}	concentação molar;
V	volume da solução;
m_{AA}	massa de ácido acrílico;

w_{AA}	fração mássica de ácido acrílico;
m_T	massa total do látex
m_{NaOH}	massa da solução de NaOH;
d_{NaOH}	densidade da solução de NaOH;
S_N	turbidez normalizada;
w'	teor de sólidos.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Equações que definem as viscosidades. _____ 35

Tabela 2: Composição monomérica para os látex sintetizados neste trabalho variando a concentração de AA. _____ 42

Tabela 3: Composição monomérica para os látex sintetizados neste trabalho variando a concentração de reticulante. _____ 42

Tabela 4: Teor de sólidos para os látex sintetizados neste trabalho variando a concentração de AA _____ 50

Tabela 5: Teor de sólidos para os látex sintetizados neste trabalho variando a concentração de reticulante _____ 50

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Representação esquemática de um mecanismo clássico de polimerização via processo radicalar. _____ 21
- Figura 2:** Representação esquemática do sistema de polimerização em emulsão. _____ 22
- Figura 3:** Mecanismo de polimerização via nucleação micelar, onde o iniciador é desproporcionado, formando radicais. _____ 23
- Figura 4:** Mecanismo de polimerização via nucleação homogênea. _____ 24
- Figura 5:** Representação esquemática da estrutura de rede formada pelas moléculas do espessante associativo e as partículas de látex. _____ 25
- Figura 6:** Representação esquemática do mecanismo de espessamento por adição de álcali. _____ 26
- Figura 7:** Mecanismo de reticulação com diacrilatos. _____ 28
- Figura 8:** Esquema da dupla camada elétrica _____ 31
- Figura 9:** Novelo macromolecular polimérico. _____ 36
- Figura 10:** Estrutura química dos monômeros usados para a síntese dos látices usados neste trabalho. _____ 41
- Figura 11:** Estrutura química do reticulante usado neste trabalho _____ 41

Figura 12: Espectro FTIR para os polímeros sintetizados neste trabalho com 2% de reticulante, variando a concentração de ácido acrílico. _____	52
Figura 13: Espectro FTIR para os polímeros sintetizados neste trabalho com 10% de AA variando a concentração de reticulante. . _____	52
Figura 14: Viscosidade intrínseca como uma função da concentração das partículas poliméricas obtidas do látex com 0% de reticulante. _____	53
Figura 15: Medidas de pH como função da razão $r_{\text{NaOH/AA}}$ para os látices sintetizados neste trabalho com 2% de reticulante, variando a concentração de ácido acrílico. ____	55
Figura 16: Medidas de pH como função da razão $r_{\text{NaOH/AA}}$ para os látices sintetizados neste trabalho com 10% de AA variando a concentração de reticulante. . _____	56
Figura 17: Medidas de ζ como função da razão $r_{\text{NaOH/AA}}$ para os látices sintetizados neste trabalho com 2% de reticulante, variando a concentração de ácido acrílico. _____	58
Figura 18: Medidas de ζ como função da razão $r_{\text{NaOH/AA}}$ para os látices sintetizados neste trabalho com 10% de AA variando a concentração de reticulante. _____	59
Figura 19: Viscosidade η como função da razão $r_{\text{NaOH/AA}}$ para os látices sintetizados neste trabalho com 2% de reticulante, variando a concentração de ácido acrílico. ____	62
Figura 20: Viscosidade η como função da razão $r_{\text{NaOH/AA}}$ para os látices sintetizados neste trabalho com 10% de AA variando a concentração de reticulante. _____	63
Figura 21: Turbidez normalizada como função da razão $r_{\text{NaOH/AA}}$ para os látices sintetizados neste trabalho com 2% de reticulante, variando a concentração de ácido acrílico. _____	65

Figura 22: Ligação de hidrogênio entre grupos carboxilas de diferentes partículas de polímero. _____ 66

Figura 23: Reação da quebra das ligações de hidrogênio. _____ 67

Figura 24: Turbidez como função da razão $r_{\text{NaOH/AA}}$ para os látex usados neste trabalho com 10% de AA variando a concentração de reticulante. _____ 69

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO	20
2.1.1 Mecanismo de polimerização em emulsão	22
2.2 MECANISMO DE ESPESSAMENTO	25
2.3 RETICULAÇÃO	27
3 TÉCNICAS UTILIZADAS	30
3.1 MOBILIDADE ELETROFORÉTICA	30
3.3 TURBIDIMETRIA	37
3.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR)	38
4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	41
4.1 MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.4 ESPESSAMENTO DOS LÁTICES	43
4.5 COAGULAÇÃO DOS LÁTICES	45
4.6 DETERMINAÇÃO DE SÓLIDOS	45
4.7 CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS	46
4.7.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)	46
4.7.2 Viscosidade intrínseca	46
4.8 TITRIMETRIA	47
4.9 MOBILIDADE ELETROFORÉTICA E POTENCIAL ZETA	48
4.10 TURBIDIMETRIA	48
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1 TEOR DE SÓLIDOS	50
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS	50
5.2.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)	50
5.2.2 Viscosidade intrínseca	53
5.2 TITRIMETRIA	54
5.3 MOBILIDADE ELETROFORÉTICA E POTENCIAL ZETA	57

5.4 VISCOSIMETRIA CAPILAR	60
5.5 TURBIDIMETRIA	64
6 CONCLUSÕES	71
REFERÊNCIAS	72

Capítulo 1

Introdução

1 INTRODUÇÃO

A polimerização em emulsão é uma técnica amplamente empregada na produção de resinas à base de 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 aquosa¹. A importância do processo de polimerização em emulsão tem crescido gradualmente desde a II Guerra Mundial devido à aplicação de látex à base de água em revestimentos e adesivos^{2,3}. A principal vantagem do uso de látex acrílico é que a fase dispersante é água, a qual obedece a regulamentos mais rigorosos de segurança ambiental⁴.

Látices acrílicos são amplamente empregados em formulações que podem ser usados em adesivos⁵⁻⁷, revestimentos aquosos⁵, liberação de fármacos⁶, imobilização de enzimas⁷ e microrganismos⁸, tintas e outras aplicações⁵. Resinas acrílicas têm importante aplicação comercial, na indústria de tintas^{2,9}, revestimentos de suporte automotivo, ferramentas e indústrias de bobinas⁹. Preparadas através da polimerização de ácido acrílico e metacrílico¹⁰.

O objetivo deste trabalho foi a preparação de látices com ácido acrílico (AA) e metacrilato de etila (EMA) reticulados com o 1,6-diacrilato propoxilato hexanediol. A caracterização do processo de espessamento dessas dispersões com um álcali, foi feita através de medidas de pH, Potencial Zeta, Turbidez, FTIR e Viscosidade. O ácido acrílico, na ausência de um solvente orgânico é bastante apropriado para uso como um agente espessante.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO

A polimerização em emulsão foi primeiramente empregada durante a segunda Guerra Mundial para produção de borrachas sintéticas de 1,3 – butadieno e estireno. Este foi o início da indústria de borracha sintética nos Estados Unidos³.

Na polimerização em emulsão, o papel do emulsificante é garantir a estabilidade das partículas coloidais^{11, 12}, e o controle do tamanho da partícula durante o processo de polimerização¹¹.

Devido ao seu estado físico de dispersão coloidal, o controle de algumas variáveis no processo de polimerização em emulsão é facilitado, como problemas térmicos e de viscosidade são muito menos críticos neste processo. O produto da polimerização em emulsão (látex), em muitas instâncias pode ser usado diretamente sem posterior purificação^{1, 3}, como citado na seção 1.

A polimerização em emulsão é um processo de nucleação bastante complexo porque, o aumento e a estabilização de partículas poliméricas são controlados por mecanismo. Os principais componentes de reação são os monômeros insaturados (fase orgânica), a fase contínua, o tensoativo e o iniciador, solúvel na fase contínua, geralmente a água. O processo segue com a emulsificação dos monômeros, hidrofóbicos, na fase contínua pela ação dos tensoativos^{1, 3, 13}, dodecil sulfato de sódio (SDS)¹⁴. 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 emulsão do tipo óleo em água^{1, 3, 13}.

Quando a concentração de tensoativo excede a concentração micelar crítica (CMC), as moléculas de tensoativo excedentes agregam-se para formar pequenos aglomerados coloidais esféricos chamados de micelas^{1, 3, 13}.

Quando o monômero levemente solúvel ou insolúvel em água é adicionado, uma pequena fração é dissolvida na fase contínua aquosa. Porém a maior parte dos

monômeros encontra-se na parte hidrocarbônica das micelas. Pode-se dizer que estas micelas estão inchadas com monômero. Entretanto existe outro reservatório de monômeros, o qual abriga a maior fração destes, acima de 95%. Estes reservatórios monoméricos são chamados de gotículas de monômeros, cujo tamanho depende da velocidade de agitação. As gotas de monômero, de forma análoga às micelas, são estabilizadas pelas moléculas de tensoativos adsorvidos em sua superfície. Micelas apresentam tipicamente dimensões de 2-10 nm, com cada micela contendo cerca de 50-150 moléculas de tensoativos, enquanto que gotas de monômeros apresentam diâmetros na faixa de 1-10 μm (10^3 - 10^4 nm), ou maiores. A diferença entre micelas e gotas de monômeros está na área superficial total, que para as micelas é muito maior, cerca de duas a quatro ordens de magnitude^{1, 3, 13}.

Quando ocorre o desproporcionamento térmico do iniciador na fase contínua, há formação de radicais livres. Estes se adicionam às moléculas de monômeros, no qual a ligação π é rompida homoliticamente e um elétron do radical reage com um elétron a ligação π do monômero. Dessa forma, à medida que os radicais monoméricos são adicionados, sempre ocorre a formação de um novo radical por propagação^{1, 3, 13}, como pode visto através da Figura 1:

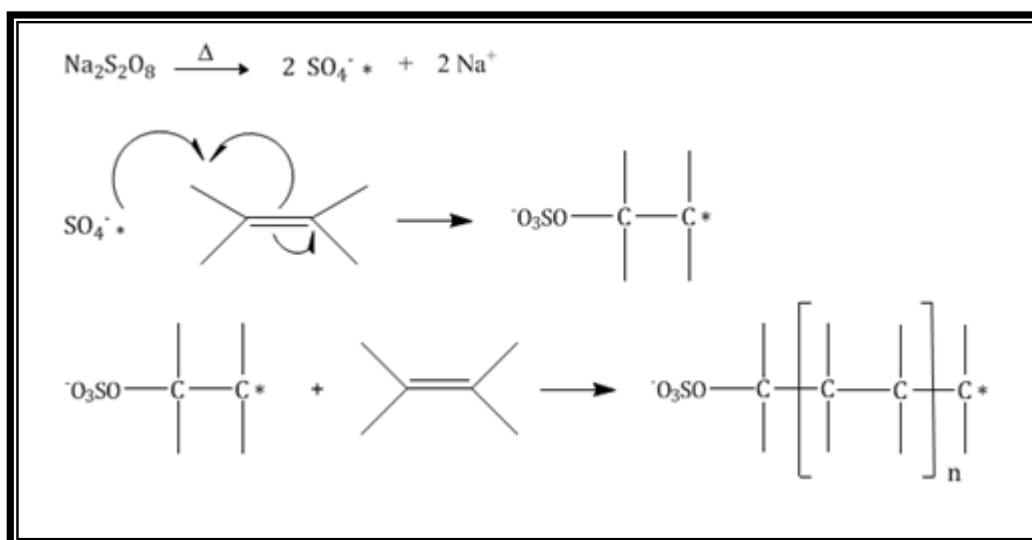


Figura 1: Representação esquemática de um mecanismo clássico de polimerização via processo radicalar. O iniciador (Na_2SO_4) é desproporcionado, formando radicais ($\text{SO}_4^{\cdot -}$), que por sua vez, se adicionam aos monômeros, rompendo a ligação π e gerando novos radicais.

As micelas são favorecidas como sítio de reação por que sua concentração de monômero é alta comparada ao monômero em solução. O processo segue com o

consumo dos monômeros e a formação do polímero. À medida que a polimerização procede as micelas crescem pela a adição do monômero da solução aquosa cuja concentração é mantida por dissolução do monômero nas gotas de monômeros. Conforme a reação procede, 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 o consumo de monômeros das micelas. No final da reação se obtém partículas coloidais poliméricas dispersas na fase contínua, estabilizadas por um tensoativo^{1, 3, 13}, como mostra a Figura 2.

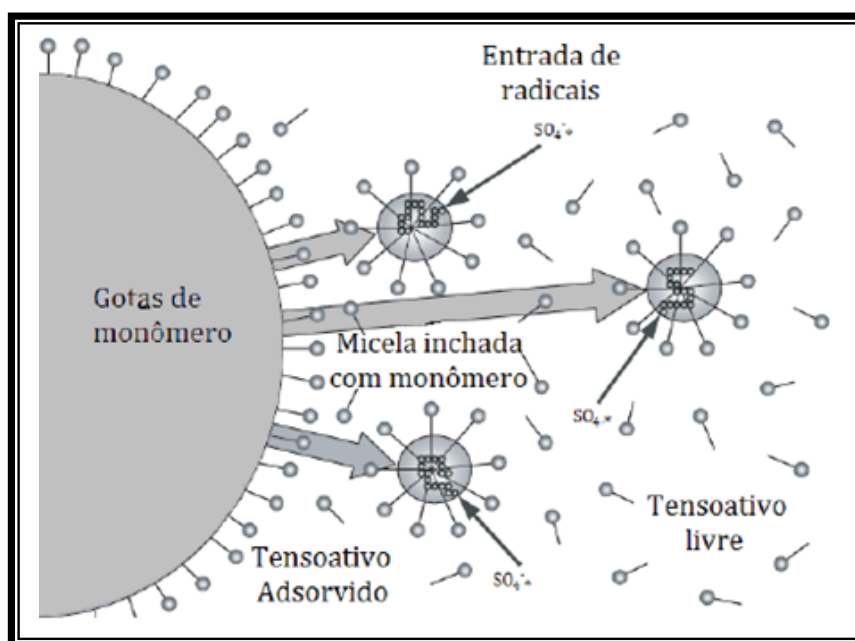


Figura 2: Representação esquemática do sistema de polimerização em emulsão.

2.1.1 Mecanismo de polimerização em emulsão

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

- Nucleação micelar: As micelas têm um importante papel no processo de nucleação¹⁵. Este mecanismo é favorecido quando a solubilidade dos monômeros na fase aquosa é baixa e a concentração de tensoativo está acima da CMC^{3, 14}. Partículas de látex são geradas através da captura de radicais livres pelas micelas. Na fase aquosa os radicais livres formados provocam primeiro a polimerização das moléculas de monômeros solubilizados nesta fase. À medida

que as moléculas de monômeros são adicionadas a hidrofobicidade da molécula em crescimento aumenta. Conforme a reação prossegue, a cadeia radicalar cresce e dependendo da polaridade dos monômeros na fase aquosa, o oligômero pode apresentar blocos com segmentos mais hidrofílicos numa região e menos hidrofílicos em outra região. Quando estes radicais oligoméricos atingem um tamanho crítico tornam-se bastante hidrofóbicos e tendem a migrar para o interior das micelas. Continuando desta forma a adicionar moléculas de monômeros (propagação da polimerização) à cadeia em crescimento. Os monômeros contidos dentro das micelas geram partícula nucleadoras (partículas poliméricas pré-formadas de tamanho muito pequeno usualmente menor que 50 nm), as quais serão utilizadas futuramente como sementes na polimerização. Com o decorrer deste processo, as gotas de monômeros repõem o consumo de monômero por parte das micelas. A reação ocorre até que todo monômero seja consumido ou ocorra a entrada de outro radical oligomérico na micela retendo o crescimento do polímero. Se a terminação ocorrer, a partícula ficará sem a presença de sítios ativos, até que outro radical oligomérico entre na micela e reinicie o processo^{3,13,14}, Como pode ser visto através da Figura 3.

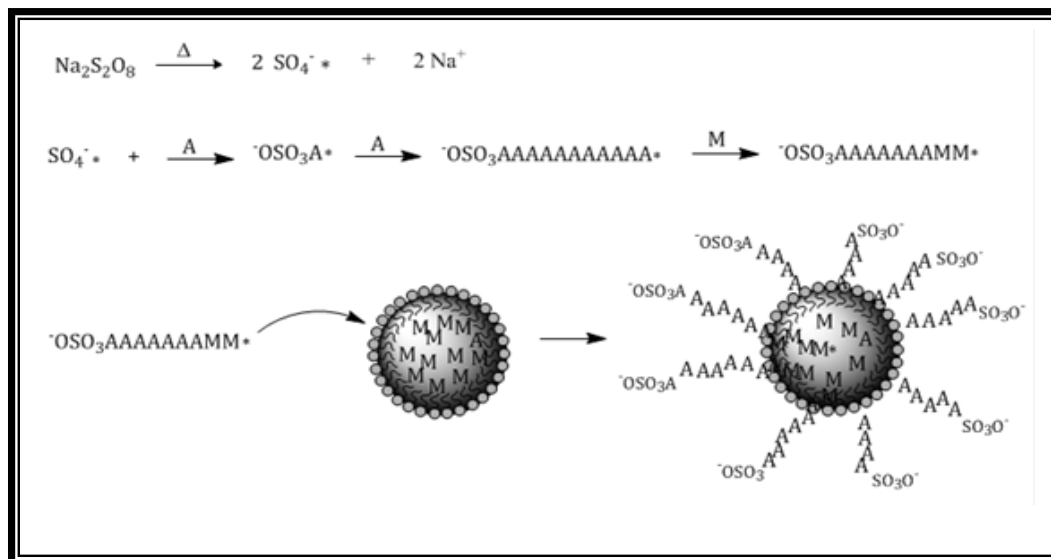


Figura 3: Mecanismo de polimerização via nucleação micelar, onde o iniciador é desproporcionado, formando radicais. O radical primeiro polimeriza monômeros hidrofílicos (A), como o AA, que está presente na fase aquosa; ou monômeros hidrofóbicos (M), como o EMA, que está altamente presente no interior das micelas e nas gotas 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 4, Este mecanismo, a princípio, é análogo ao 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 quando a solubilidade dos monômeros na fase aquosa é alta e a concentração de surfactante está abaixo da CMC^{1, 3, 13}. Este mecanismo pode ser compreendido melhor analisando a Figura 4.

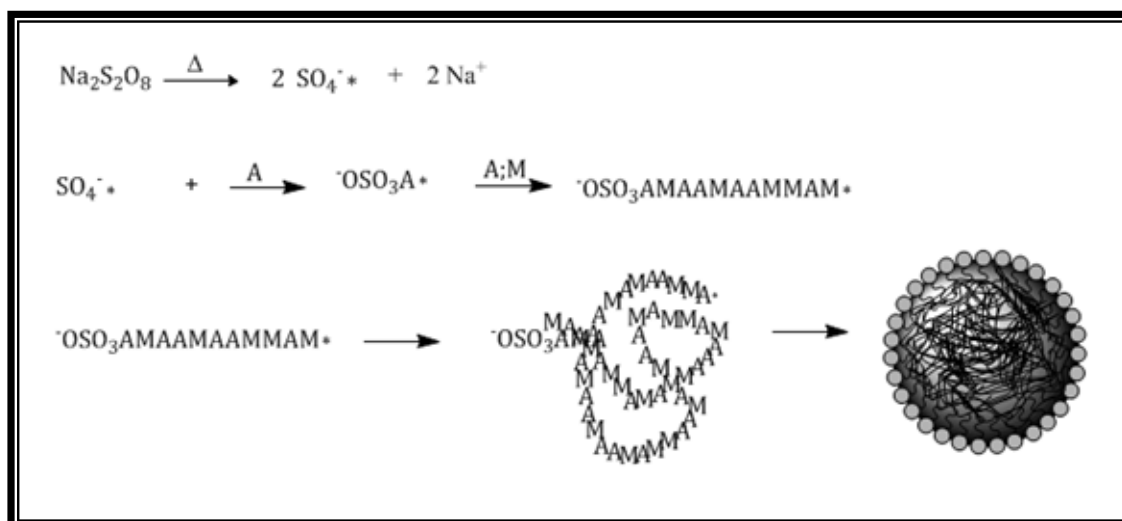


Figura 4: Mecanismo de polimerização via nucleação homogênea. O processo é parecido com o descrito anteriormente, entretanto a um tamanho crítico de cadeia o radical oligomérico colapsa formando uma partícula primária.

2.2 MECANISMO DE ESPESSAMENTO

Os mais importantes mecanismos de espessamento são:

- Espessamento associativo: O espessante é uma macromolécula solúvel na fase contínua (água). Geralmente, apresenta segmentos hidrofóbicos nos finais da cadeia, os quais, por sua vez, podem ser adsorvidos na superfície do látex e/ou pigmentos presentes nas formulações de tintas⁴. Partículas são interligadas pelas macromoléculas do espessante associativo, formando uma espécie de rede física (estrutura de rede tridimensional) fraca de partículas com cadeias do espessante adsorvido nas superfícies das partículas, aumentando a viscosidade aparente¹⁶⁻¹⁸. Esta estrutura pode ser gradualmente destruída em um campo cisalhante, controlando assim as propriedades e fluxo do sistema¹⁶, diminuindo, a viscosidade aparente^{4, 16-18}. Além do mais, interações entre as partículas do látex e macromoléculas espessante ou seus agregados (aglomerados e micelas) podem ser altamente importantes no processo de espessamento. Os espessantes associativos têm apresentado excelentes propriedades espessora¹⁶. Além do seu uso em resinas acrílicas⁴, adesivos e revestimentos de suporte automotivo⁹, látices também podem ser usados para espessar determinadas formulações de tintas^{4, 16}. A Figura 5 esboça bem uma estrutura formada com moléculas do espessante interligando as partículas dos látex.

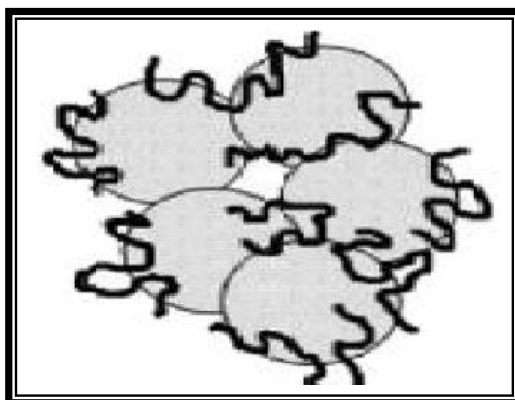


Figura 5 Representação esquemática da estrutura de rede formada pelas moléculas do espessante associativo e as partículas de látex.

- Espessamento por neutralização de um álcali: O espessamento é causado pela neutralização dos grupos carboxilas (COOH), pela adição de um álcali, gerando grupos carboxilatos (COO⁻). Devido à repulsão eletrostática entre estes grupos, as cadeias macromoleculares se expandem, de forma que os grupos carboxilatos se distanciam o máximo possível, provocando um aumento no volume hidrodinâmico 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, levando à formação de dispersões de látices cineticamente estáveis^{4, 19, 20}, Como descrito na Figura 6.

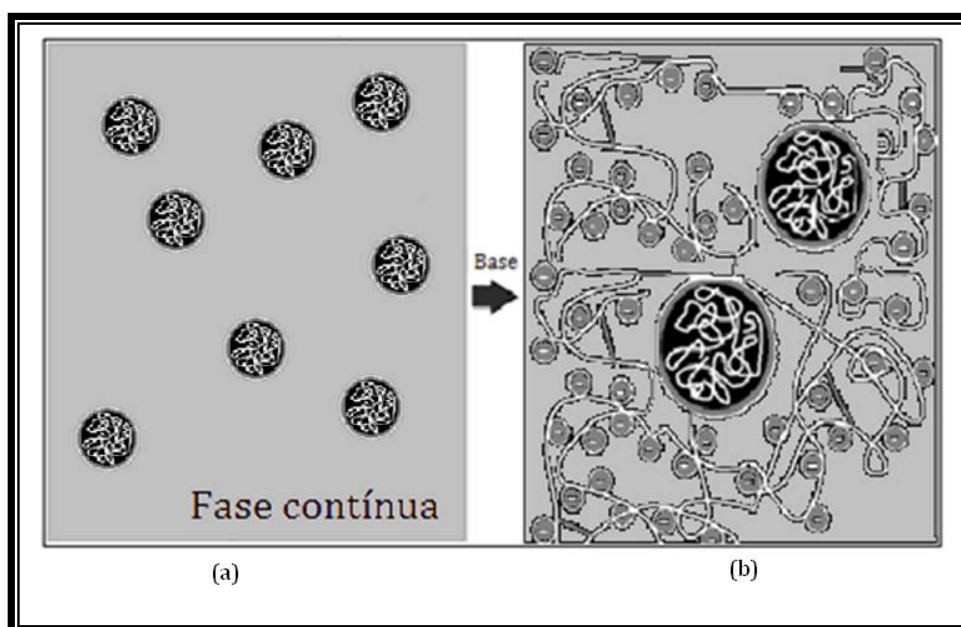


Figura 6: Representação esquemática do mecanismo de espessamento por adição de álcali. (a): látex antes da adição do álcali. (b): látex após a adição do álcali ; as partículas intumescem.

Em anos recentes, tem sido bastante relatado^{17, 21-23}, que o caráter hidrofílico dos monômeros utilizados na polimerização em emulsão apresenta uma decisiva influência na morfologia das partículas. Mesmo usando dispersões com baixo teor de ácido acrílico como 1%, o mecanismo de espessamento por adição de um álcali é interessante, porque o aumento da viscosidade pode promover maior estabilidade da fase dispersa, causado pela repulsão eletrostática dos grupos carboxilas na superfície da partícula^{4, 21}. O aumento do caráter hidrofílico dos monômeros utilizados das macromoléculas pela

ionização dos grupos carboxilas resulta num maior intumescimento das partículas^{17, 21-23}.

2.3 RETICULAÇÃO

Reticulantes são compostos que cadeias poliméricas podem ser reticuladas através da reação de grupos funcionais presentes em suas cadeias. A reticulação ocorre durante o processo de polimerização pelo uso de monômeros apropriados. Dependendo da quantidade de reticulante pode se obter polímeros levemente ou altamente reticulados. Quando a quantidade de reticulante é suficientemente alta, redes poliméricas tridimensionais são produzidas. Polímeros obtidos com alto grau de reticulação são usados para aumentar a rigidez e a estabilidade dimensional da molécula. A leve reticulação é utilizada para melhorar as propriedades elásticas de polímeros usados em borrachas³.

Revestimentos baseados em látices e em água são as duas maiores classes aquosas substituindo aplicações à base de solventes^{24, 25}, os quais o látex é a tecnologia dominante²⁵.

Resinas à base de solventes, como o tradicional esmalte, são oligômeros reticulados a altas temperaturas, exibem excelentes propriedades mecânicas e resistência química sendo amplamente usados em aplicações de alto desempenho, como aeronaves^{25, 26} e carros²⁶.

Em 1990 a *Clean Air Act* (Legislação relacionada a redução de fumaça e poluição no geral), limitou severamente a quantidade de compostos orgânicos voláteis (VOCs) emitido no meio ambiente pelas indústrias de revestimento ^{24, 25}. Como resultado, em anos recentes uma tecnologia mais nova de reticulação foi desenvolvida para látices com grupos carboxilas^{24, 25, 27}, com o objetivo de reduzir a emissão desses (VOCs). Dentre esses novos reticulantes, estão incluídos: carbodiimidas, aziridinas e oxazolinás^{24, 25}.

Uma forma diferente de reticulação é obtida com a utilização de diacriolatos. Este composto possui duas ligações duplas onde o processo de reticulação ocorre, ligando as cadeias dos monômeros com o reticulante.

Primeiramente ocorre o desproporcionamento térmico do iniciador na fase contínua gerando radicais, este por sua vez adiciona-se as moléculas dos monômeros, gerando radicais oligoméricos por propagação. À medida que os radicais oligoméricos vão sendo formados estes vão se adicionando as moléculas do reticulante gerando novos radicais. No final da reação se obtém partículas coloidais poliméricas reticuladas dispersas na fase contínua, estabilizadas por um tensoativo. Este mecanismo pode ser compreendido melhor analisando a Figura 7.

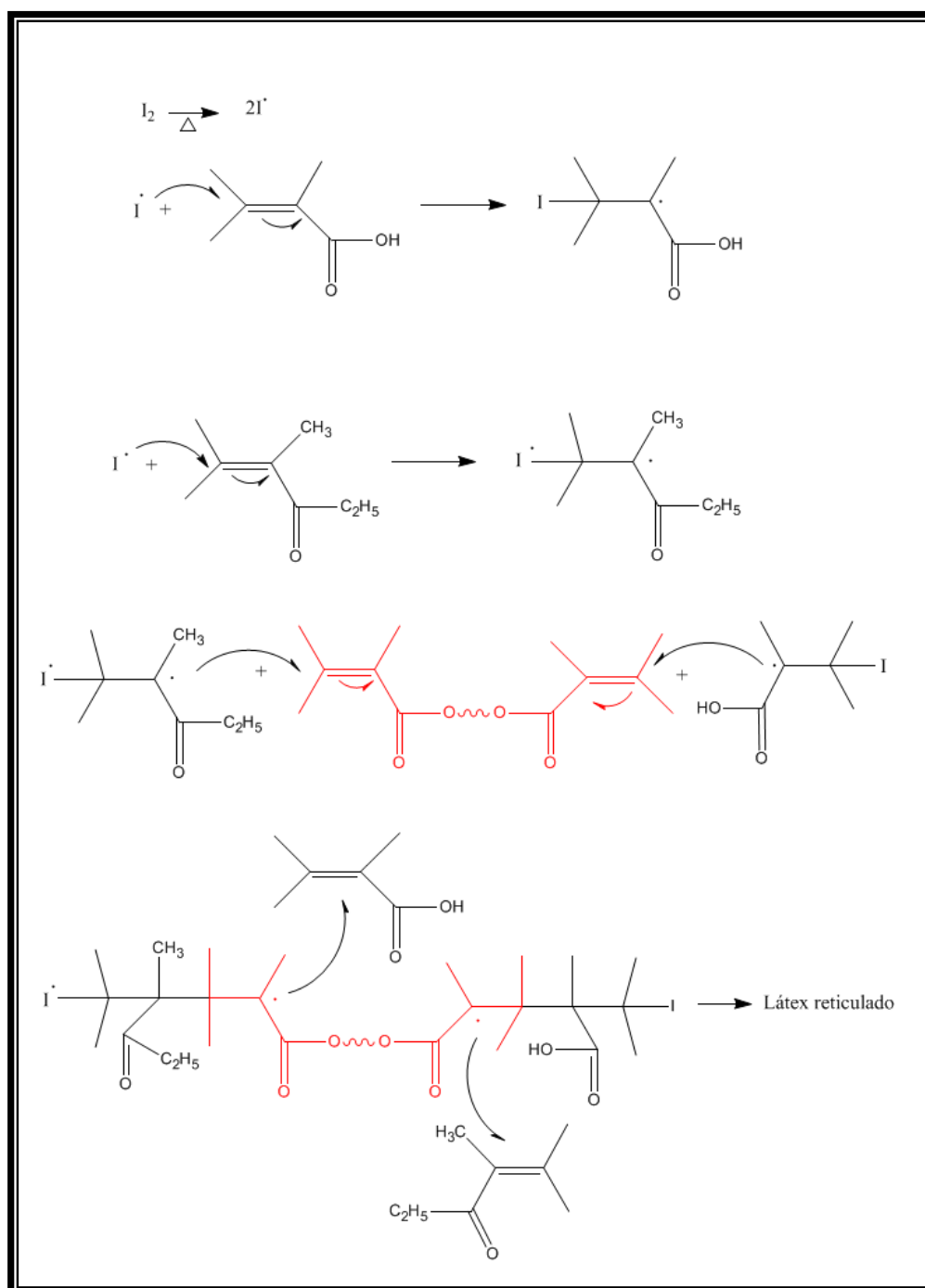


Figura 7: Mecanismo de reticulação com diacrilatos.

Capítulo 3

Técnicas utilizadas

3 TÉCNICAS UTILIZADAS

3.1 MOBILIDADE ELETROFORÉTICA

A mobilidade eletroforética reflete o grau de movimento das partículas em suspensão sob a influência do potencial elétrico aplicado. O potencial zeta expressa a carga líquida efetiva (potencial eletrostático) na superfície da partícula²⁸, sendo importante para prever a estabilidade de dispersões. Sua magnitude determina a intensidade das forças repulsivas entre as partículas^{28,29}.

Quando partículas coloidais são expostas ao contato com meios polares como, por exemplo, a água, a superfície dessas partículas adquire cargas elétricas por diferentes mecanismos como: dissolução de grupos da superfície e adsorção ou dissolução de íons da superfície³⁰. Essa distribuição de íons desde a superfície da partícula até o interior da solução (meio de dispersão) gera diferentes potenciais. O potencial da superfície entre a superfície da partícula e o interior da solução do meio de dispersão diminui mais rapidamente à medida que aumenta a força iônica, porque a dupla camada de cargas que se formam ao redor da partícula é comprimida em direção à superfície pela concentração da solução³¹.

Íons de cargas opostas (contra-íons) são atraídos para a superfície da partícula e esses contra-íons, por sua vez, atraem íons (co-íons), levando à formação de uma dupla camada elétrica composta de superfícies carregadas e de contra íons e co-íons distribuídos de maneira difusa no meio polar³⁰ (Figura 8).

A dupla camada elétrica representa importante papel, como adesão, auto-agregação, filtração, molhabilidade, eletrocinética, e talvez seja o maior determinante das interações coloidais e da estabilidade dos colóides. A carga e o potencial elétrico de uma gama de superfícies e partículas coloidais têm sido medidos a fim de quantificar a dupla camada elétrica para vários sistemas³².

De acordo com a Figura 8 a dupla camada elétrica é dividida em uma camada interna compacta, adjacente à superfície, e de uma camada externa, espessa e difusa³³. Na parte difusa, os íons são móveis e obedecem às leis da mecânica estatística: os contra-

íons (aqueles de carga elétrica oposta aos da superfície) são atraídos e os co-íons repelidos, havendo um decaimento de densidade de carga à medida que se distancia da superfície. As interações das duplas camadas elétricas originadas pelas interações de Coulomb entre moléculas carregadas, bem como suas forças iônicas e suas extensões, são extremamente afetadas pela presença dos íons adjacentes à superfície. Independentemente do mecanismo de obtenção da carga de qualquer superfície, a carga da superfície é estabilizada por essa região de contra-íons. Alguns desses íons formam, em contato com a superfície, a camada de Stern^{32, 34} Quando um campo elétrico é aplicado tangencialmente ao longo de uma superfície carregada, as partículas carregadas tendem a se mover numa direção, enquanto que os contra-íons tendem a migrar na direção oposta, caracterizando um processo eletrocinético. A velocidade da partícula é proporcional à força do campo elétrico aplicado. A constante de proporcionalidade é denominada mobilidade eletroforética, μ_E , da partícula³⁰.

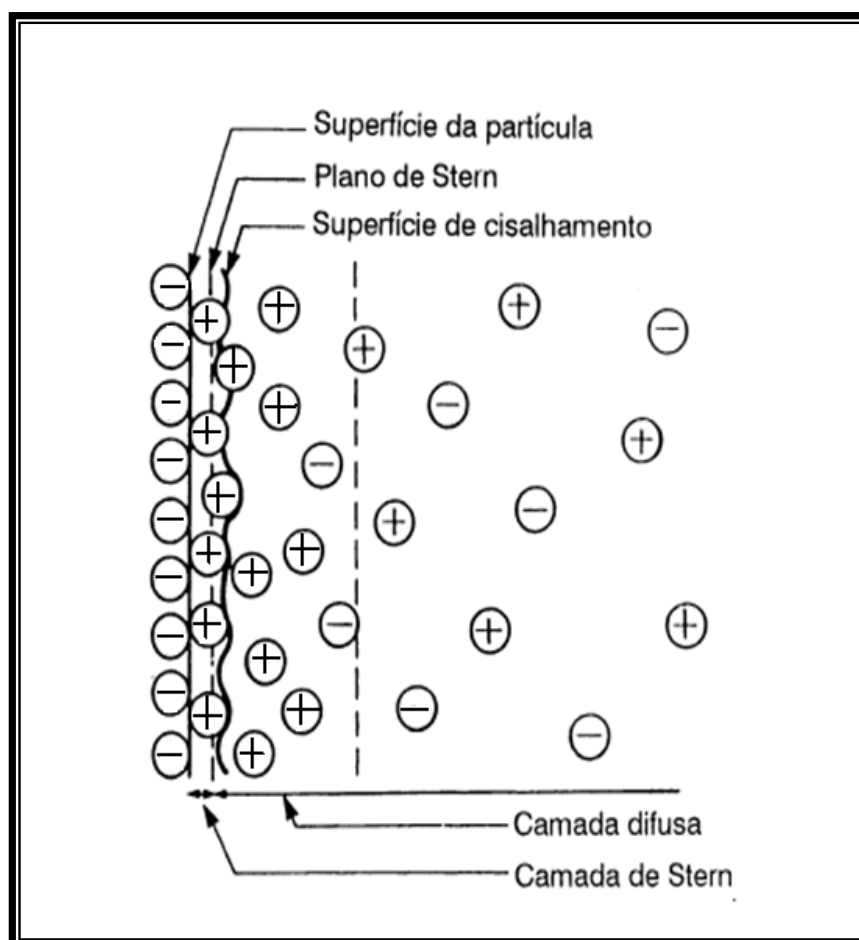


Figura 8: Esquema da dupla camada elétrica

Íons da parte difusa se distribuem sob a influência de forças elétricas e do movimento térmico aleatório, podendo esta camada ser descrita utilizando-se dois parâmetros: o potencial elétrico, ψ_d , que experimentalmente, é chamado de potencial zeta, ζ , ou potencial eletrocinético³⁰, e a espessura, $\frac{1}{\kappa}$, onde κ é o parâmetro de Debye-Hückel. A determinação do ζ fornece consideráveis informações a respeito do comportamento da superfície das partículas em função do meio dispersante. Alguns métodos experimentais desenvolvidos para determinar o potencial zeta incluem a eletroforese, a eletrosmose e o potencial de sedimentação. Na técnica de eletroforese, as partículas carregadas movem-se em um líquido sob a ação de um campo aplicado. As partículas carregadas negativamente movem-se em direção ao anodo e as carregadas positivamente ao catodo^{29, 30}. A medida da mobilidade eletroforética pela eletroforese permite então calcular o potencial zeta, através do emprego da Equação Smoluchowski³⁵.

$$\zeta = \frac{\mu_E \eta}{\varepsilon_0 \varepsilon} \quad (3.1)$$

onde ε_0 é a permissividade do vácuo, ε é a permissividade dielétrica relativa do meio (constante dielétrica) e η é a viscosidade da fase dispersora.

3. 2 VISCOSIMETRIA CAPILAR

A viscosidade de um líquido é uma medida da resistência interna ao movimento relativo das diferentes partes do líquido^{32, 36}. Imaginemos um fluido escoando através de um capilar. Este fluido pode ser uma substância de baixo peso molecular, ou uma solução polimérica. A velocidade no interior do tubo é bem maior do que aquela próxima a parede do tubo, devido ao atrito entre o fluido e a parede. Durante o escoamento, as moléculas que estão expostas a diferentes velocidades colidem entre si, gerando uma troca de momento entre as camadas do fluxo. Este fenômeno causa uma fricção interna dificultando o escoamento. No caso dos polímeros a fricção interna e, portanto, a

resistência ao escoamento (viscosidade), é muito maior devido ao tamanho das cadeias e ao envelhecimento entre elas³⁷.

A viscosidade é descrita como newtoniana quando a força de cisalhamento por unidade de área, $\frac{F_s}{A} = \tau$, entre dois planos paralelos do líquido em movimento relativo é proporcional ao gradiente de velocidade, $\frac{dv_x}{dz}$, definido como a taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$ entre os planos³²:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (3.2)$$

onde η é o coeficiente de viscosidade.

A relação $\frac{\tau}{\dot{\gamma}}$ é a viscosidade η para um fluido newtoniano, ou a viscosidade aparente η_{ap} para fluidos não newtonianos. Um fluido newtoniano caracteriza-se por apresentar viscosidade constante, independente da tensão aplicada (tensão de cisalhamento). Um fluido não-newtoniano caracteriza-se por apresentar uma mudança na viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento³³.

O mais simples, preciso, e popular instrumento de medição de viscosidade é sem dúvida o viscosímetro capilar. Seu princípio baseia-se na equação de Poiseuille (equação 3.3), que estabelece o tempo, t , necessário para que um volume, V' , de um líquido escoe por um capilar de raio, r , e comprimento, L , depende da viscosidade do líquido, η , e da diferença de pressão sobre ele, ΔP ^{33, 37}:

$$t = \frac{8LV'\eta}{\pi r^4 \Delta P} \quad (3.3)$$

O princípio baseia-se no escoamento da solução, de viscosidade a ser determinada, dentro do aparelho impulsionado pela própria gravidade. Temos que a diferença de pressão ΔP é proporcional a aceleração da gravidade, g , densidade da solução, ρ , e tamanho da coluna do líquido, H . Esta última, por sua vez, depende da quantidade do líquido no viscosímetro. Então, ΔP , é dada como^{33, 37}:

$$\Delta P = Hg\rho \quad (3.4)$$

Aplicando esta equação (3.4) na equação de Poiseuille (3.3), temos:

$$t = \frac{8LV\eta}{\pi r^4 \Delta p} \equiv k \left(\frac{\eta}{\rho} \right) \quad (3.5)$$

logo o tempo, t , é proporcional ao quociente, $\frac{\eta}{\rho}$, e a constante, k , depende das características do aparelho, sendo, geralmente obtido através de calibração³³.

Quando há macromoléculas solubilizadas num solvente, a viscosidade é maior do que a do líquido puro. O problema de relacionar as viscosidades das soluções poliméricas com a natureza dos polímeros solubilizados tem sido objeto de muito estudos experimentais e considerações teóricas³².

Quando moléculas pequenas são dissolvidas em um solvente, provocam variações reduzidas na viscosidade. No caso de macromoléculas, a cadeia possui um tamanho extenso e assume conformações variadas. Cada segmento desta cadeia pode estar sob a ação de velocidades de fluxo diferentes. Isto acarreta um aumento significativo da viscosidade, mesmo em soluções diluídas³⁷.

No estudo de soluções diluídas de polímeros, é muito comum se determinar a viscosidade da solução em relação ao solvente puro. A relação entre a viscosidade da solução e a do solvente puro é denominada *viscosidade relativa*. Para se determinar o valor desta viscosidade, o tempo de escoamento do solvente, t_0 , e da solução, t , são medidos no mesmo viscosímetro. Considerando que a densidade de soluções diluídas é praticamente igual à do solvente puro, a *viscosidade relativa* pode ser definida como a razão entre o tempo de escoamento da solução e do solvente puro. A *viscosidade específica* é definida como a razão entre a diferença dos tempos de escoamento da solução e do solvente puro ($t-t_0$) e o tempo de escoamento do solvente puro, t_0 . Ambas são adimensionais. A relação entre a *viscosidade específica* e a concentração da solução é denominada *viscosidade reduzida*. Finalmente, a razão entre o logaritmo da *viscosidade relativa* e a concentração é conhecida como *viscosidade inerente*^{13, 37}. A Tabela 1 mostra estas definições de viscosidade.

Tabela 1: Equações que definem as viscosidades.

Nome	Equação que define	Unidade
Viscosidade relativa	$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}$ (3.6)	adimensional
Viscosidade específica	$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$ (3.7)	adimensional
Viscosidade reduzida	$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c}$ (3.8)	dL/g
Viscosidade inerente	$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_r}{c}$ (3.9)	dL/g

Os valores de viscosidade *relativa*, *específica*, *reduzida* e *inerente* variam com a concentração da solução.

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:

$$\eta = A' e^{B'/T'} \quad (3.10)$$

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

$$\log \eta = \log A' + \frac{B'}{T'} \quad (3.11)$$

Visto que o aumento da temperatura pode diminuir a viscosidade do meio, sendo assim, é altamente necessário se trabalhar a temperatura bem definida^{13,37}.

A estrutura e a conformação macromolecular do polímero em solução são variáveis importantes para a descrição do comportamento de fluxo das soluções de polímero. A conformação de um polímero em solução depende da sua estrutura, de massa molar, concentração, temperatura e solvente. A flexibilidade da cadeia e a expansão do novelo de polímero (Figura 9) determinam o volume hidrodinâmico da molécula individual. Fundamentalmente, a viscosidade da solução é uma medida do

volume hidrodinâmico da macromolécula. A viscosidade intrínseca $[\eta]$, é o parâmetro mais importante para a caracterização dos polímeros³², pois pôde-se obter informações a respeito da expansão do novelo polimérico podendo-se estimar o comportamento de uma única cadeia polimérica em solução¹³. A viscosidade intrínseca corresponde a viscosidade reduzida ou inerente, medidas a várias concentrações, e extrapolada a concentração zero^{32, 37}. Ela pode ser determinada por meio da equação de Huggins^{38, 39}:

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = \eta_{red} = [\eta] + \kappa' [\eta]^2 C \quad (3.12)$$

onde κ' é a constante de Huggins, que depende das interações hidrodinâmicas da cadeia polimérica com o solvente.

A viscosidade intrínseca pode, ser relacionada a massa molar pela equação de Mark-Houwink-Sakurada⁴⁰:

$$[\eta] = K_{\eta} M^a \quad (3.13)$$

onde K_{η} e a são constantes características de cada polímero e M é a massa molar do polímero. A relação Mark-Houwink-Sakurada depende da temperatura, do solvente e da distribuição da massa molar da substância. O expoente desta relação é função das interações polímero-polímero e polímero-solvente na solução³².

A viscosidade intrínseca independe da concentração da solução. Como a viscosidade relativa e específica são adimensionais, a viscosidade intrínseca tem como unidade o recíproco da concentração, ou seja, dL/g³⁷.

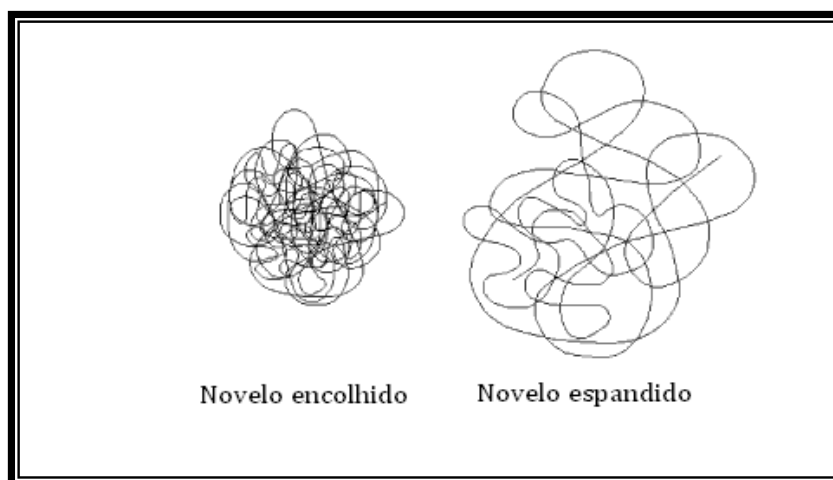


Figura 9: Novelo macromolecular polimérico.

3.3 TURBIDIMETRIA

A turbidimetria é um método fotométrico que se baseia nas propriedades ópticas das dispersões medindo a intensidade de radiação transmitida^{13, 30, 32}. 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 de intensidade de luz transmitida em função da concentração da fase dispersa constituem a base da análise turbidimétrica^{13, 32, 36}.

Partículas isoladas, provocam dispersão da radiação eletromagnética sempre que sua dimensão maior é inferior a 1 – 1,5 vezes o comprimento da 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 à 1 µm de dimensão ou menor. Para estas 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 dispersão^{13, 32, 33, 36}.

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 alguma vezes chamada de nefelométrica e a escala de turbidez baseia-se no sistema de Unidade de Turbidez Nefelométrica (NTU). Esta é uma maneira quantitativa de medir a turbidez, mas não fornece diretamente o tamanho e a quantidade de partículas^{13, 32, 33, 36}.

A intensidade de uma absorção pode ser expressa em transmitância (T) definida como^{34, 41}:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.14)$$

onde I_0 é a intensidade da energia radiante que incide na amostra e I , a intensidade da radiação que emerge da amostra. Uma expressão mais conveniente para a intensidade

de absorção é obtida da lei de Lambert-Beer que estabelece uma relação entre a transmitância, a espessura da amostra e a concentração das espécies que absorvem^{34, 41}:

$$\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon c' b = A \quad (3.15)$$

onde ϵ é o coeficiente de absorvidade molar; c' , a concentração molar do soluto; b , o comprimento do caminho ótico através da amostra; e, A , a absorbância. Caso a concentração do soluto seja definida em g.L⁻¹, o coeficiente da equação (acima) é substituído por a , denominado absortividade, que se relacionam da seguinte forma^{34, 41}:

$$\epsilon = aM \quad (3.16)$$

onde M é a massa molar do soluto.

3.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR)

O objetivo da espectroscopia de absorção no infravermelho é a determinação dos grupos funcionais de um dado material. Cada grupo funcional absorve em frequência característica de radiação no infravermelho. A radiação de infravermelho é a radiação eletromagnética⁴¹⁻⁴³ situada entre as regiões do visível e do microndas (4.000 – 200 cm⁻¹)^{34, 41, 42, 44}. Esta radiação geralmente é caracterizada da seguinte maneira:

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = \frac{\bar{\nu}}{c} = \frac{\omega}{2\pi c} \quad (3.17)$$

onde ν (cm⁻¹), é número de onda, λ (μm), comprimento de onda, $\bar{\nu}$ (s⁻¹), é a frequência, ω (s⁻¹), frequência angular e c , é a velocidade da radiação eletromagnética no vácuo.

O espectro do infravermelho é dividido em *radiação no infravermelho próximo, médio e distante*. Essas medidas no infravermelho próximo são feitas com fotômetro e espectrofotômetro, suas aplicações ocorrem na análise de materiais. Para a região de

infravermelho médio os instrumentos eram do tipo dispersivo, baseados em redes de difração. O aparecimento relativamente baratos de equipamentos com transformada de Fourier aumentou o número e o tipo de aplicação da radiação no infravermelho médio. A região espectral do infravermelho distante teve seu uso limitado. As poucas fontes desse tipo de radiação são fracas e são atenuadas pela necessidade do uso de filtros de seleção de ordem que precisam ser usados para evitar que radiação de ordem superior das redes atinja o detector⁴³.

A radiação no infravermelho quando absorvida por uma molécula orgânica pode ser convertida em energia de rotação ou vibração. Na energia rotacional, o espectro consiste em uma série de linhas, enquanto na vibracional consiste em uma série de bandas, uma vez que cada energia vibracional corresponde a uma série de mudanças de energia rotacional. São essas bandas de vibração-rotação, particularmente as que ocorrem entre 4.000 e 666 cm^{-1} , que são utilizadas nas análises espectrais⁴¹.

Qualquer ligação entre dois átomos vibra com os átomos se aproximando e se afastando, esse tipo de movimento é chamado “deformação axial” ou “estiramento”. As moléculas poliatômicas também podem vibrar alterando os ângulos de ligação, que diminuem periodicamente, chamado modo de “deformação angular” ou “dobramento”, esses são os dois tipos de vibrações moleculares. Somente as vibrações que resultam em uma alteração rítmica do momento dipolar da molécula são observadas no infravermelho convencional⁴¹.

A intensidade das bandas é expressa como transmitância (T) ou absorbância (A). A transmitância é a razão entre a energia transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorbância é o logaritmo, na base 10, do recíproco da transmitância, isto é⁴¹:

$$A = \log(1/T) \quad (3.18)$$

Existem diversos métodos que podem ser utilizados na espectrofotometria na região do infravermelho, dentre eles podemos citar: transmissão, de reflectância externa, a reflectância difusa, a fotoacústica, a elipsometria e a reflectância total atenuada.

Capítulo 4

Metodología experimental

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Dodecil sulfato de sódio (SDS), $C_{12}H_{25}SO_4Na$ (PA, Synth Brasil), persulfato de sódio, $Na_2S_2O_8$ (PA, Vetec, Brasil), hidróxido de NaOH (PA, Vetec, Brasil), cloreto de sódio NaCl (PA Vetec Brasil), tolueno (Dinâmica, Brasil) e o reticulante 1,6-diacrilato propoxilato hexanediol $[CH_2CH_2CO_2(C_3H_6O)_n]_2$ (Aldrich, Brazil) , foram usados como recebido do fabricante. Os monômeros metacrilato de etila (EMA) (99,5%, Proquigel, Brasil), e ácido acrílico (AA) ($\geq 99\%$, Fluka, Belgium) foram destilados á vácuo para uso. Para as sínteses foi utilizado água bidestilada e para as diluições água destilada.

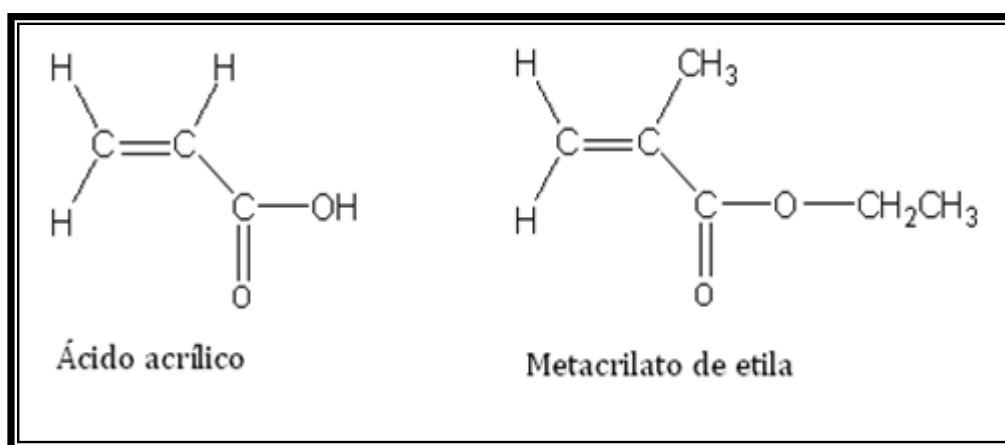


Figura 10: Estrutura química dos monômeros usados para a síntese dos látices usados neste trabalho.

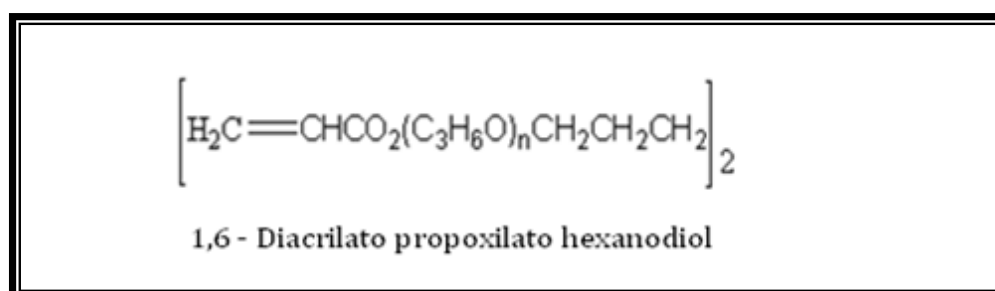


Figura 11: Estrutura química do reticulante usado neste trabalho

4.2 POLIMERIZAÇÃO

9,4282 g de metacrilato de etila, 0,0952 g de ácido acrílico e 0,1905 g de reticulante foram adicionados a uma solução de 0,0952 g de (SDS) em 90,0 g de água. A mistura foi agitada a 8000 rpm por 30 s, usando um agitador mecânico (Ika Works, Alemanha). A emulsão formada foi transferida para um balão de reação, acoplado a um condensador, um termômetro e um agitador magnético. A emulsão foi purgada com nitrogênio por 30 s e 0,1905 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ foi adicionado à mistura. A temperatura foi mantida entre 80 – 85 °C por três horas. Após esse tempo o sistema foi resfriado e o látex foi retirado. Foram sintetizados 7 látices diferentes, 3 variando a composição em ácido acrílico (1 %, 5 % e 10 % AA) denominados, L1_{AA}, L5_{AA} e L10_{AA} respectivamente, mantendo a quantidade de reticulante constante (2 %) e 4 látices variando a concentração de reticulante (0 %, 2 %, 5 % e 10 % RET) denominados, L0_{RET}, L2_{RET}, L5_{RET} e L10_{RET} respectivamente, mantendo a composição de ácido acrílico constante (10 %). As composições são mostradas nas Tabelas 1 e 2 respectivamente.

Tabela 2: Composição monomérica para os látex sintetizados neste trabalho variando a concentração de AA.

Látex	Composição Monomérica (m/m %)		
	Reticulante	AA	EMA
L1 _{AA}	1,905	0,952	94,282
L5 _{AA}	1,905	4,762	90,476
L10 _{AA}	1,905	9,524	85,714

Tabela 3: Composição monomérica para os látex sintetizados neste trabalho variando a concentração de reticulante.

Látex	Composição Monomérica (m/m %)		
	Reticulante	AA	EMA
L0 _{ret}	-	9,709	87,379
L2 _{ret}	1,905	9,524	85,714
L5 _{ret}	4,630	9,259	83,333
L10 _{ret}	8,850	8,850	79,646

4.4 ESPESSAMENTO DOS LÁTICES

Os látices foram espessados com a adição de quantidades apropriadas de $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 0,1 mol/L de forma a obter dispersões com estequiometria NaOH/AA definida. Os látices espessados foram diluídos 100 vezes com água destilada para que as medidas de turbidez e potencial zeta fossem realizadas. Esta razão estequiométrica foi chamada de razão de espessamento ($r_{\text{NaOH}/\text{AA}}$), obtida de acordo com as equação abaixo:

$$r_{\text{NaOH}/\text{AA}} = \frac{n_{\text{NaOH}}}{n_{\text{AA}}} \quad (4.1)$$

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, Assim:

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{n_{\text{NaOH}}}{V} \quad (4.2)$$

ou

$$n_{\text{NaOH}} = C_{\text{NaOH}}V \quad (4.3)$$

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:

$$n_{\text{AA}} = \frac{m_{\text{AA}}}{MM_{\text{AA}}} \quad (4.4)$$

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

$$w_{\text{AA}} = \frac{m_{\text{AA}}}{m_T} \quad (4.5)$$

ou

$$m_{AA} = w_{AA} m_T \quad (4.6)$$

onde w_{AA} é a fração mássica de ácido acrílico e m_T é a massa total (massa do látex).

Dessa forma, substituindo a Equação (4.6) na (4.5) tem-se:

$$n_{AA} = \frac{w_{AA} m_T}{M_{AA}} \quad (4.7)$$

E substituindo a Equação (4.3) e (4.7) na Equação (4.4) tem-se que:

$$r_{NaOH} = \frac{C_{NaOH} V}{M_{AA} n_{AA}} \quad (4.8)$$

ou

$$V = \frac{w_{AA} m_T r_{NaOH}}{C_{NaOH} M_{AA}} \quad (4.9)$$

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:

$$d_{NaOH} = \frac{m_{NaOH}}{V} \quad (4.10)$$

ou

$$m_{NaOH} = d_{NaOH} V \quad (4.11)$$

onde m_{NaOH} é a massa da solução de NaOH de 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 para que as macromoléculas possam se rearranjar (intumescer). Medidas de turbidez foram realizadas com o passar do tempo e observou-se que após 2 dias a turbidez da dispersão alcançou um valor constante. Dessa forma, após a adição de NaOH, os látices foram deixados em repouso por 2 dias e só depois foram realizadas as seguintes análises: titrimetria (seção 4.7), mobilidade eletroforética e potencial zeta (seção 4.8), viscometria capilar (seção 4.6.1) e turbidimetria (seção 4.10).

4.5 COAGULAÇÃO DOS LÁTICES

Todos os látices foram coagulados com NaCl e lavados com água destilada, até a condutividade do sobrenadante ficar menor ou igual a da água. Em seguida secos numa estufa a 60^o C por 24 horas. Após a secagem, todos os polímeros foram pulverizados e levados para análise de FTIR (Seção 4.6.1), e viscosidade intrínseca (seção 4.6.2).

4.6 DETERMINAÇÃO DE SÓLIDOS

A determinação de sólidos foi realizada através do método gravimétrico, que consiste na pesagem de uma dada massa de látex, $m_{\text{látex}}$, secagem em estufa a 100 °C até peso constante, e uma nova pesagem da amostra é feita. O teor de sólidos é obtido a partir da Equação 2.12.

$$\% \text{Sólidos} = \frac{m_{\text{seco}}}{m_{\text{látex}}} \quad (4.12)$$

onde m_{seco} é a massa da amostra após evaporação e $m_{\text{látex}}$ é a massa do látex.

Todos os látex sintetizados nesse trabalho foram formulados de modo a obter um látex com 10% de sólidos.

4.7 CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS

4.7.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Para todos os látices as medidas de FTIR foram feitas usando um espectrofotômetro Thermo Nicolet Nexus 470, usando pastilhas feitas de partículas acrílicas obtidas através da coagulação dos látices prensadas com KBr.

4.7.2 Viscosidade intrínseca

As medidas de viscosidade intrínseca foram feitas apenas para o látex sem reticulante L0_{RET}. Para essa análise foi utilizado uma solução de 0,5 % (m/v) do polímero em tolueno.

As análises foram realizadas em viscosímetro capilar de vidro Ubbelohde (0C), previamente calibrado, em banho termostático à temperatura de 25 °C \pm 0,1. Com tempo de eluição sempre acima de 310 s. As medidas foram realizadas numa média de 6 vezes para um resultado mais confiável.

A viscosidade intrínseca foi calculada através das equações abaixo:

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad (4.13)$$

onde, η_r é viscosidade relativa, t é o tempo de escoamento da solução, e t_0 é o tempo de escoamento do solvente puro.

Os valores de viscosidade específica η_{sp} , foram calculados empregando-se as equações:

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{t - t_0}{t_0} \quad (4.14)$$

Os valores de viscosidade reduzida e inerente foram calculados com as equações:

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (4.15)$$

e

$$\eta_{iner} = \frac{\ln \eta_{red}}{c} \quad (4.16)$$

onde c , é a concentração da solução.

Para a determinação da viscosidade intrínseca, é necessário determinar a viscosidade reduzida (Equação 4.15) ou inerente, a várias concentrações, e extrapolar à concentração zero. A viscosidade intrínseca pode ser determinada por meio da equação de Huggins³⁷⁻³⁹:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \eta_{red} = [\eta] + k'[\eta]^2 C \quad (4.17)$$

onde k' é a constante de Huggins, que depende das interações da cadeia polimérica com o solvente.

4.8 TITRIMETRIA

As curvas de titulação foram obtidas por medidas de pH dos látex neutralizados como descrito na (seção 4.4), usando um pH-metro Micronal, modelo B474 (Brasil) a temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.9 MOBILIDADE ELETROFORÉTICA E POTENCIAL ZETA

As medidas de mobilidade eletroforética, μ_E , dos látex acrílicos foram feitas usando um Zeta-Meter System 3.0+ (Zeta Meter Inc., USA). O potencial zeta, ζ , foi calculado de μ_E , pela relação empregada por Smoluchowski³⁵ (Equação 3.1), já descrito na seção 3.1. As medidas realizadas foram feitas numa média de 20 vezes para um resultado mais confiável.

4.10 TURBIDIMETRIA

As medidas de turbidez das dispersões obtidas foram realizadas utilizando um turbidímetro portátil (Hach, modelo 2100P, EUA). O instrumento é equipado com lâmpada com filamento de tungstênio e um detector a 90° para monitorar a luz transmitida. As medidas realizadas foram feitas numa média de 6 vezes para um resultado mais confiável.

Neste trabalho foi utilizada a turbidez normalizada \mathfrak{S}_N , a fim de obter maior precisão dos valores:

$$\mathfrak{S}_N = \frac{\mathfrak{S}}{w^f} \quad (4.18)$$

Onde w^f é o teor de sólidos

Capítulo 5

Resultados e Discussão

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 TEOR DE SÓLIDOS

As Tabelas abaixo mostram os valores de teor de sólidos para os látices sintetizados com diferentes concentrações de ácido acrílico (Tabela 4) e de reticulante (Tabela 5).

Tabela 4: Teor de sólidos para os látex sintetizados neste trabalho variando a concentração de AA

Látex	Teor de Sólidos (%)
L1 _{AA}	9,75 ± 0,031
L5 _{AA}	9,54 ± 0,026
L10 _{AA}	9,56 ± 0,075

Tabela 5: Teor de sólidos para os látex sintetizados neste trabalho variando a concentração de reticulante

Látex	Teor de Sólidos (%)
L0 _{ret}	9,80 ± 0,099
L2 _{ret}	9,56 ± 0,075
L5 _{ret}	9,55 ± 0,055
L10 _{ret}	9,89 ± 0,068

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS

5.2.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

As Figuras 12 e 13 mostram os espectros do FTIR para as partículas dos látices. Como pode ser visto não houve nenhuma mudança perceptível nas bandas dos espectros

tanto para os látices com diferentes concentrações de ácido acrílico, quanto para os látices com diferentes concentrações de reticulante.

A presença do grupo metil na cadeia copolimérica resulta em bandas de absorção moderada a 2960 e 2874 cm^{-1} ^{35, 45}, duas bandas distintas ocorrem a 2962 e 2872 cm^{-1} . A vibração simétrica ocorre a 1375 cm^{-1} ⁴¹. A banda do grupo metil foi originalmente observada a 2984 e 2934 cm^{-1} e 1389 cm^{-1} .

A absorção da banda C=O de ésteres alifáticos saturados ocorre na região de 1750 - 1735 cm^{-1} ^{41, 46}. Bandas a 1270 cm^{-1} são atribuídas a deformação axial da ligação C-O³⁵. O estiramento C=C de alquenos não conjugados geralmente mostra uma absorção de moderada a fraca a 1667 - 1640 cm^{-1} ⁴¹. A presença do grupo hidroxila foi caracterizada pela absorção a 3421 cm^{-1} , no qual deve ser devido a presença de água residual³⁵. Porém, a caracterização do grupo hidroxila, juntamente com a presença das bandas de ésteres, confirma a participação do ácido acrílico.

A presença da banda de éster e do grupo metila é característica do metacrilato de etila. Para os espectros das partículas de látex com variação da quantidade de reticulante, não houve nenhuma mudança perceptível na absorção das bandas, isso porque as bandas de ésteres, e as do grupo hidroxila do reticulante, foram mascaradas pelas as bandas do EMA e do AA.

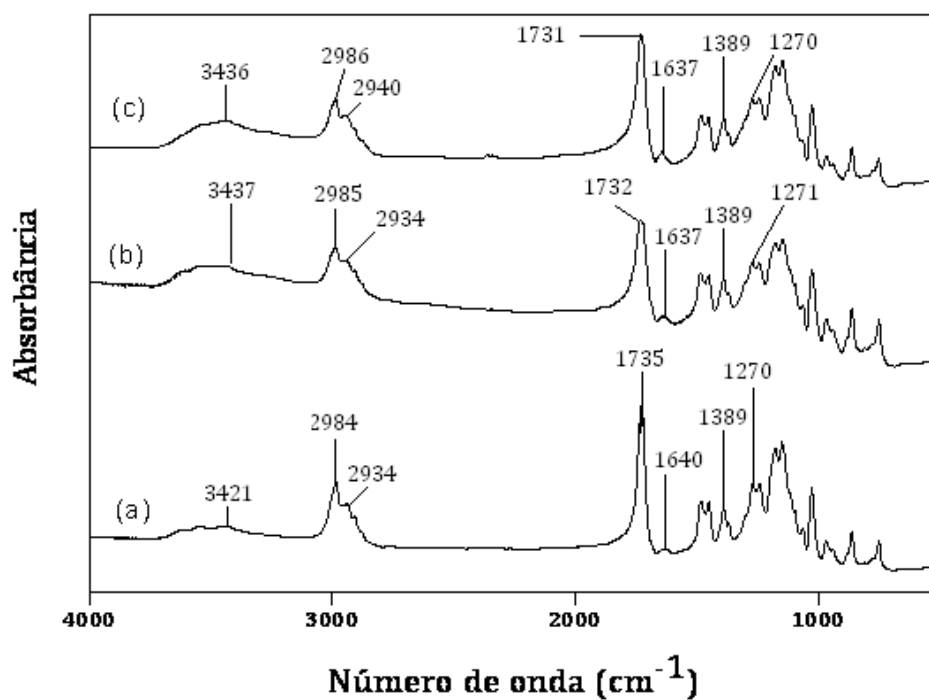


Figura 12: Espectro FTIR para os polímeros sintetizados neste trabalho com 2% de reticulante, variando a concentração de ácido acrílico. (a): L1_{AA}. (b): L5_{AA}. (c): L10_{AA}.

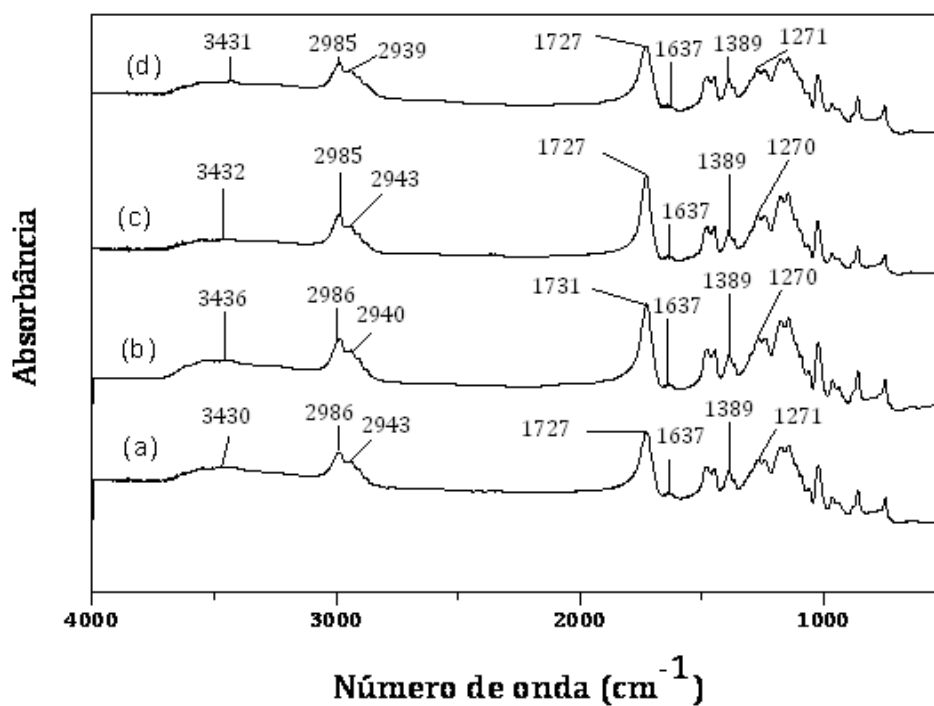


Figura 13: Espectro FTIR para os polímeros sintetizados neste trabalho com 10% de AA variando a concentração de reticulante. (a): L0_{Ret.}. (b): L2_{Ret.}. (c): L5_{Ret.}. (d): L10_{Ret.}.

5.2.2 Viscosidade intrínseca

A Figura 14 mostra a relação entre a viscosidade intrínseca e a concentração polimérica para as partículas obtidas do látex com 0% de reticulante.

Os dados da extrapolação das retas de η_{red} , e de η_{iner} são relatados através da equação de Huggins:

$$\eta_{red} = [\eta] + k'[\eta]^2 C, \quad (5.1)$$

onde $[\eta]$, é o coeficiente linear e $[\eta]^2$, o coeficiente angular. Através desta equação, foi obtida a viscosidade intrínseca (coeficiente linear) das partículas poliméricas obtidas neste trabalho: $[\eta] = 0,94 \pm 0,01 \text{ dL/g}$.

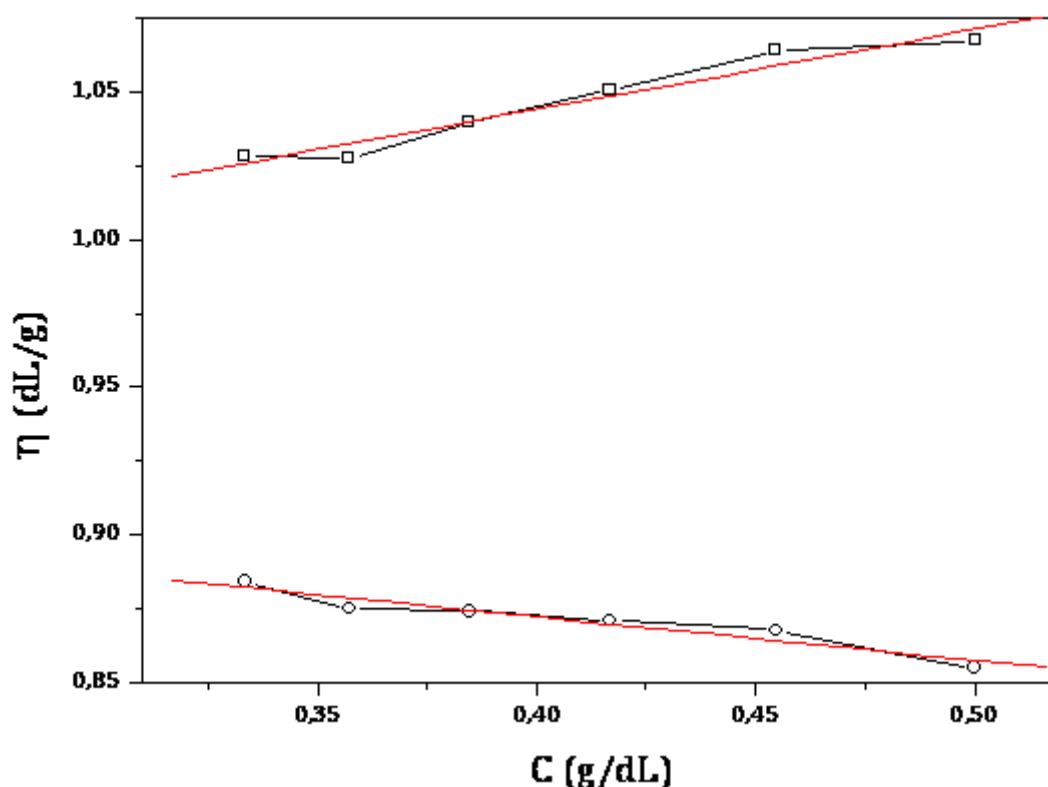


Figura 14: Viscosidade intrínseca como uma função da concentração das partículas poliméricas obtidas do látex com 0% de reticulante. Os valores com inclinação positiva: η_{red} . Os valores com inclinação negativa: η_{iner}

5.2 TITRIMETRIA

A Figura 15 mostra a curva de titulação do pH em função da razão V_{NaOH}/AA , para os látex sintetizados neste trabalho. Como pode ser visto, quando V_{NaOH}/AA aumenta as curvas dos látex L5_{AA} e L10_{AA} alcançam os mais altos valores de pH do que o do látex L1_{AA}. Para o látex L1_{AA} os valores mais elevados de pH ocorrem a altos valores de V_{NaOH}/AA . Isso ocorre devido as carboxilas presentes nas partículas podem estar em duas situações: acessíveis a neutralização pelos íons hidroxila (carboxilas presentes na superfície) e inacessíveis à neutralização (carboxilas localizados no interior das partículas). Se a relação carboxila acessível/carboxila inacessível for aproximadamente independente da quantidade de AA, isto implicaria em que, para uma dada razão V_{NaOH}/AA , sobraria mais ânions hidroxila na fase contínua, na medida em que o teor de AA fosse aumentado, o que foi o caso dos resultados observados para os látices L5_{AA} e L10_{AA}.

Já para as curvas de titulação da Figura 16 não houve variação dos valores de pH. O comportamento das curvas (L0, L2, L5 e L10 %_{Ret}) é semelhante ao da curva L10_{AA}, visto que a quantidade de ácido acrílico é a mesma para todos os látices reticulados.

Como dito anteriormente, redes poliméricas são estruturas que podem ser reticuladas pela reação de grupos funcionais presentes em suas cadeias³. No presente trabalho ela ocorre na junção das duplas ligações dos monômeros com o reticulante na presença do iniciador, como pode ser visto de acordo com o mecanismo de reticulação proposto na Figura 7, deixando as carboxilas presentes na superfície das partículas acessíveis a neutralização proporcionando valores próximos de pH.

A Figura 16 mostra os valores de pH para os látices com diferentes concentrações de reticulante. Quando a concentração de reticulante é aumentada, aumenta também a densidade de reticulação. Dessa forma, este aumento torna os grupos carboxilas no interior das partículas menos acessíveis. Assim, a relativa alta temperatura de transição vítrea do copolímero foi um fator determinante na inacessibilidade das carboxilas pelo ânion hidróxido, no que tange à sua manifestação pelos resultados de titrimetria. Sendo assim, pode-se dizer que o aumento da quantidade de reticulante não influencia o pH do meio.

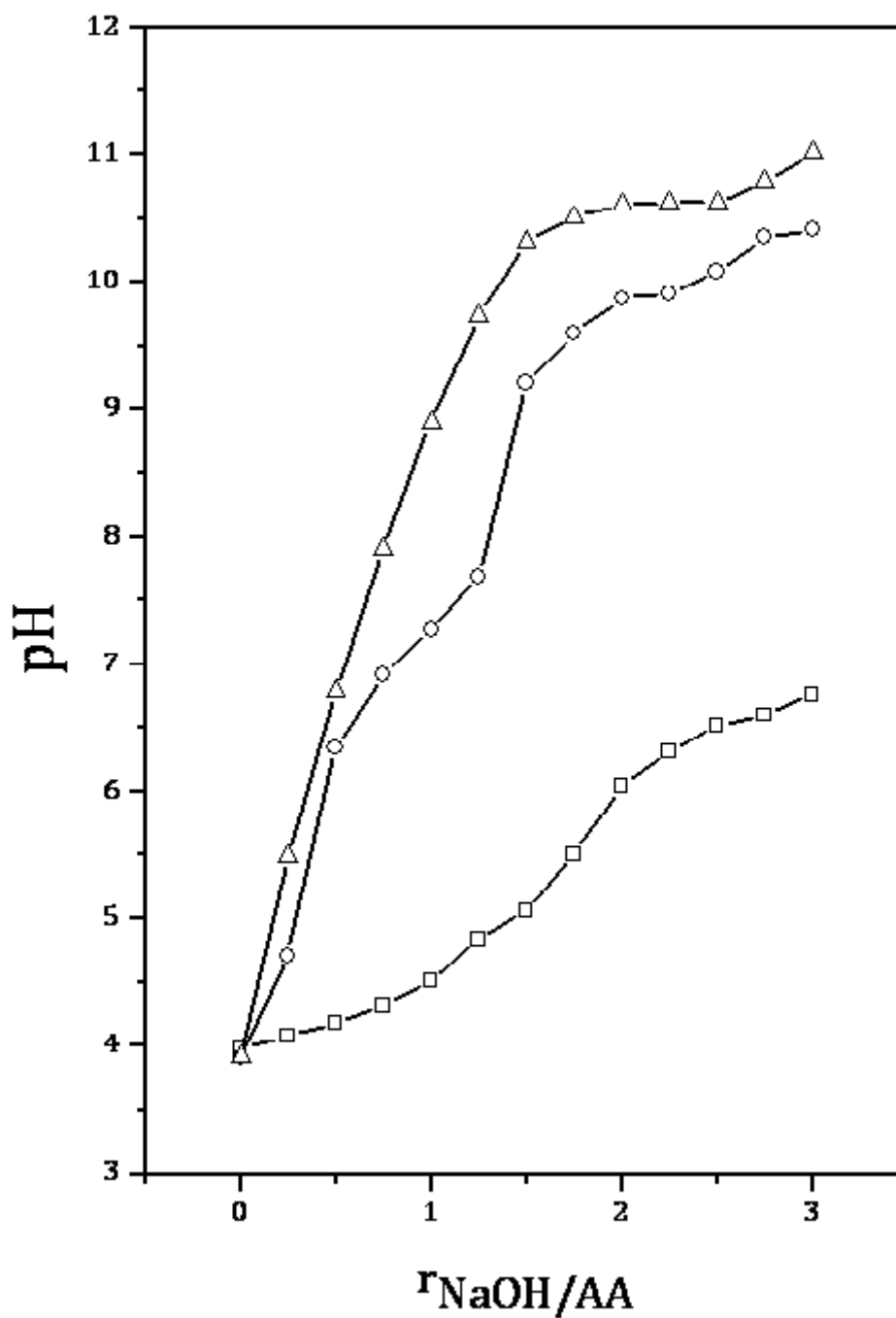


Figura 15: Medidas de pH como função da razão $r_{\text{NaOH/AA}}$ para os látices sintetizados neste trabalho com 2% de reticulante, variando a concentração de ácido acrílico. Quadrados: L1_{AA}. Círculos: L5_{AA}. Triângulos: L10_{AA}.

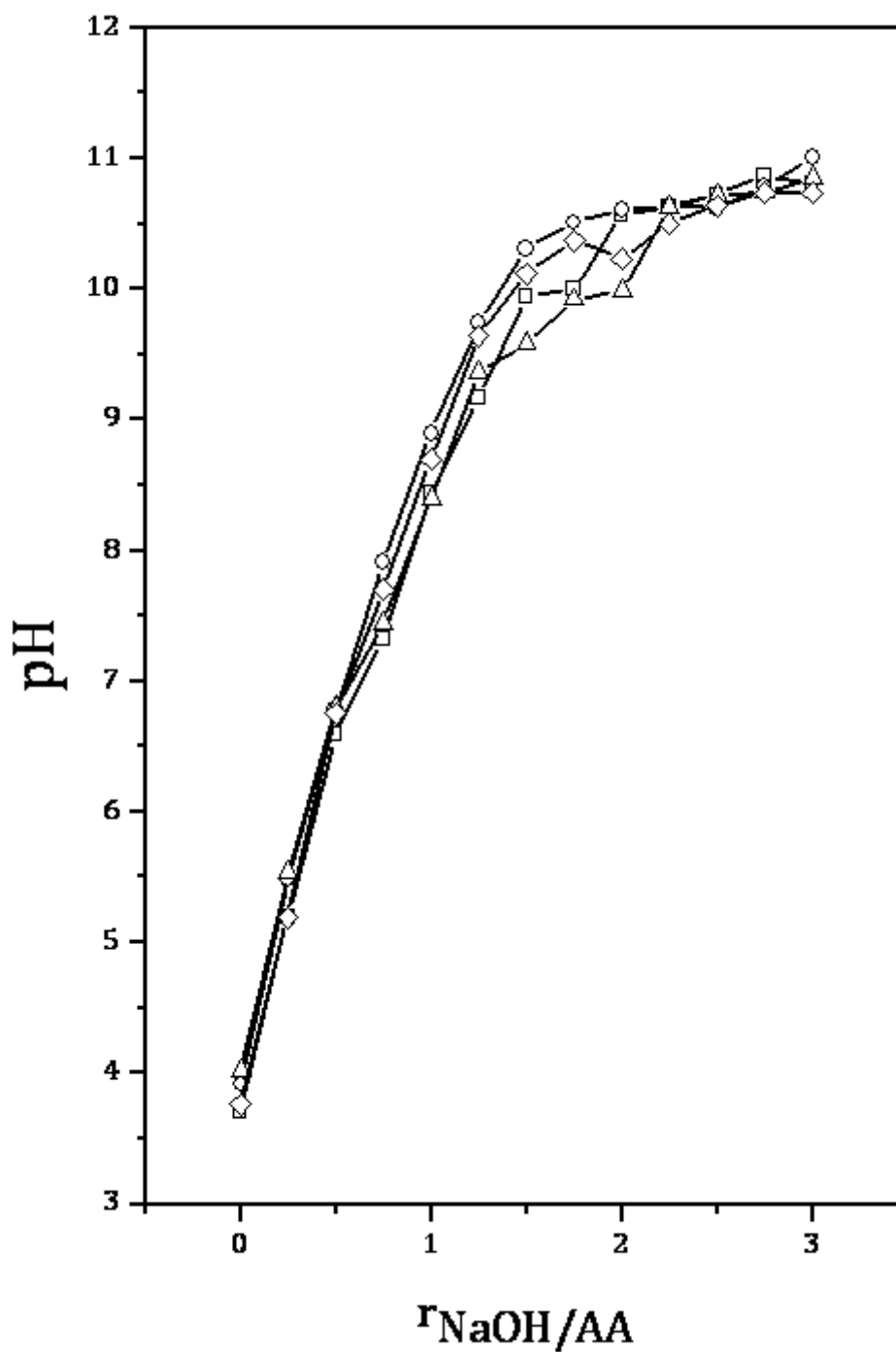


Figura 16: Medidas de pH como função da razão $r_{\text{NaOH/AA}}$ para os latices sintetizados neste trabalho com 10% de AA variando a concentração de reticulante. Quadrados: $L0_{\text{Ret}}$. Círculos: $L2_{\text{Ret}}$. Triângulos: $L5_{\text{Ret}}$. Diamantes: $L10_{\text{Ret}}$.

5.3 MOBILIDADE ELETROFORÉTICA E POTENCIAL ZETA

A mobilidade eletroforética reflete a medida do movimento da partícula em suspensão sob a influência de um potencial continuamente aplicado na suspensão. O potencial zeta expressa a carga líquida efetiva (potencial eletrostático) na superfície da partícula. A magnitude do potencial zeta determina a intensidade das forças repulsivas entre as partículas²⁸. A Figura 17 mostra a relação entre o potencial zeta ζ e a razão $V_{\text{NaOH/AA}}$. Como pode ser visto ζ é negativo para todos os valores de $V_{\text{NaOH/AA}}$. Isto é esperado, pois o tensoativo utilizado neste trabalho é aniônico (SDS) resultando em cargas negativas na superfície da partícula³⁵. Outro fato que ocorre, é que com o aumento da quantidade de AA, aumenta a quantidade de carboxilas na superfície da partícula deixando o potencial mais negativo. Quando há mais carboxilas a adição de NaOH faz com que a dupla camada elétrica fique mais fina, diminuindo o potencial zeta. Para os látices com 1% e 5% de AA (L1_{AA} e L5_{AA}), o valor do potencial zeta para a razão $V_{\text{NaOH/AA}} = 0$ é (-56 e -59 mV) respectivamente. Com o aumento da quantidade de AA, ou seja, para o látex com 10% de AA (L10_{AA}) o potencial zeta é o mais negativo (-74 mV). À medida que a razão $V_{\text{NaOH/AA}}$ é aumentada os valores de potencial zeta ficam mais negativo para L1_{AA} e L5_{AA} ($V_{\text{NaOH/AA}} = 0,5$ $\zeta = -71$ mV, e -68 mV respectivamente) ocorrendo a neutralização das carboxilas até um ponto em que com esse aumento ($V_{\text{NaOH/AA}} = 0,75$ $\zeta = -68$ mV, e -59 mV) para os látices L1_{AA} e L5_{AA} respectivamente, o NaOH se comporta como um simples eletrólito de baixo peso molecular⁴, seus íons blindam as carboxilas, deixando o potencial zeta menos negativo, exceto para o látex L10_{AA}.

O mesmo comportamento dos valores do ζ para o látex L10_{AA} (Figura 17) pode ser observado para a Figura 18. Uma vez que a reticulação ocorre nas duplas ligações e que a quantidade de ácido acrílico é constante, a mesma quantidade de grupos carboxilas estão disponíveis para a neutralização, proporcionando valores próximos de potencial zeta. Com o aumento da $V_{\text{NaOH/AA}}$ ocorrendo o mesmo efeito do eletrólito comum a um dado valor de $V_{\text{NaOH/AA}}$. Assim, tanto para os látex reticulados ou não

reticulados, os valores de mobilidade e de potencial zeta não variaram e seu comportamento é semelhante ao do látex (L10_{AA}).

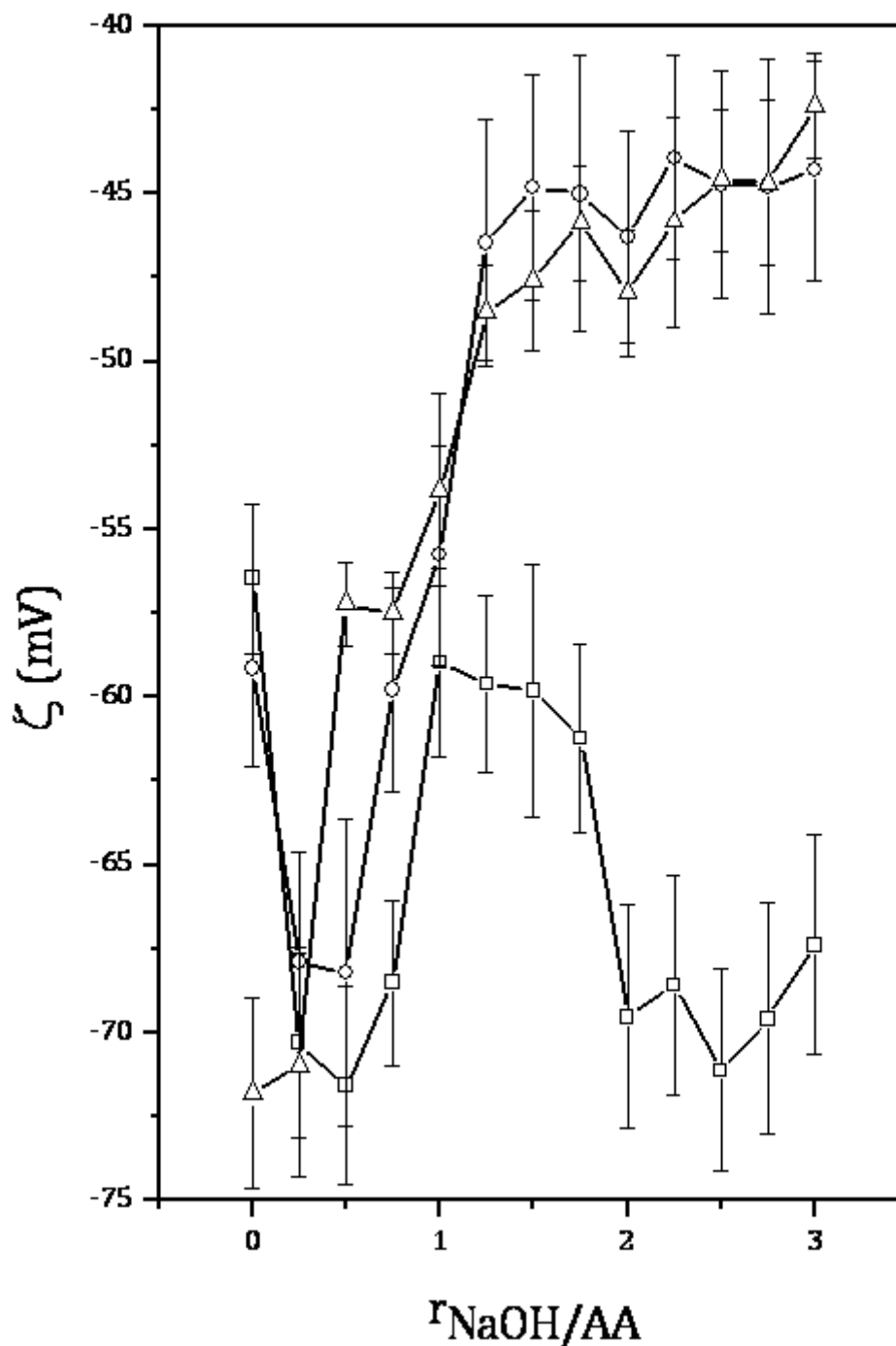


Figura 17: Medidas de ζ como função da razão $r_{\text{NaOH/AA}}$ para os látex sintetizados neste trabalho com 2% de reticulante, variando a concentração de ácido acrílico. Quadrados: L1_{AA}. Círculos: L5_{AA}. Triângulos: L10_{AA}.

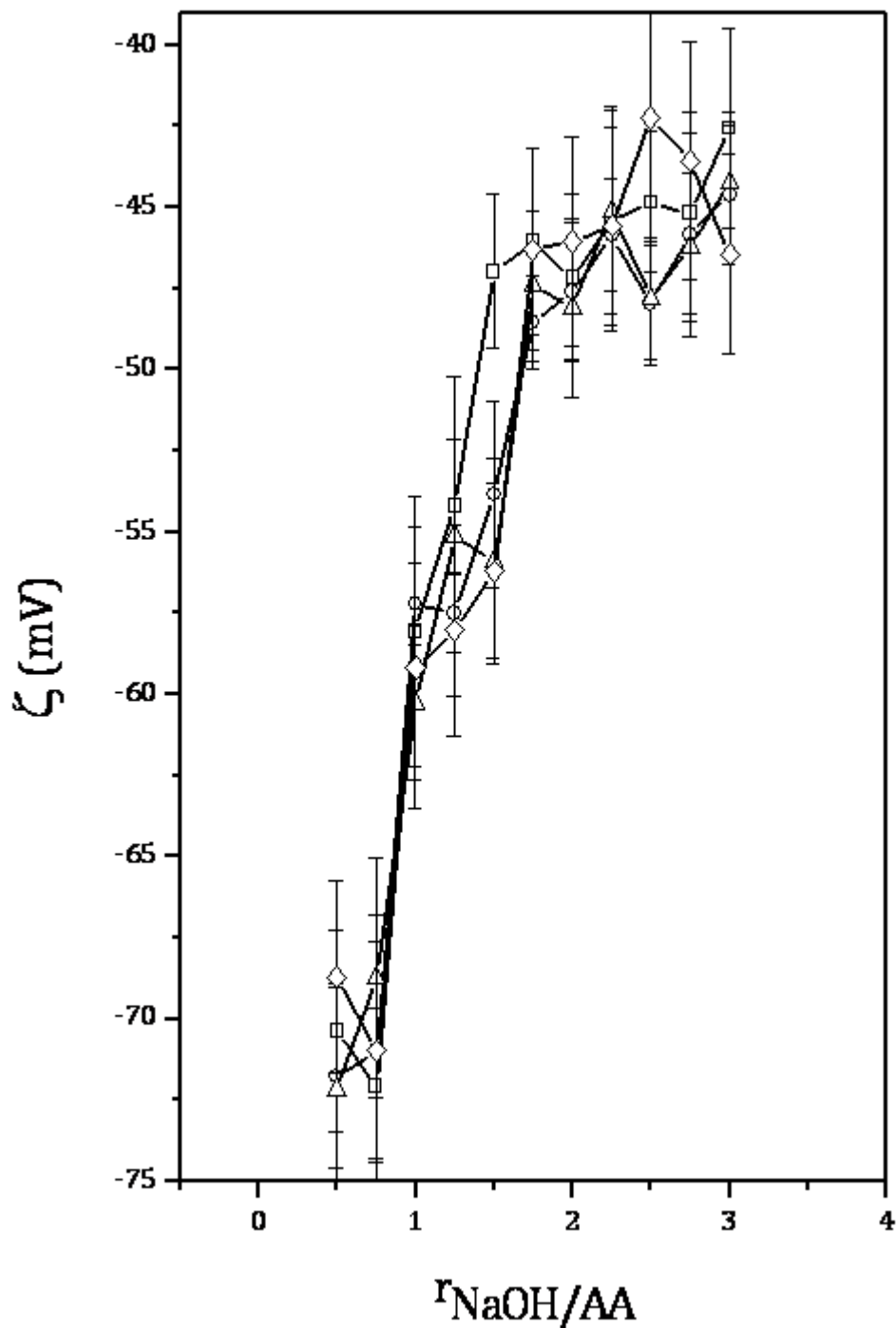


Figura 18: Medidas de ζ como função da razão $r_{\text{NaOH/AA}}$ para os latices sintetizados neste trabalho com 10% de AA variando a concentração de reticulante. Quadrados: L0_{Ret}. Círculos: L2_{Ret}. Triângulos: L5_{Ret}. Diamantes: L10_{Ret}.

5.4 VISCOSIMETRIA CAPILAR

A Figura 19 mostra a relação entre a viscosidade e a razão $V_{NaOH/AA}$ para os látices sintetizados neste trabalho.

O aumento do volume das partículas do látex em meio alcalino é acompanhado por um aumento da viscosidade do látex afetado pela composição comonomérica²³.

Os valores de viscosidade para L1_{AA}, L5_{AA} e L10_{AA} aumentam com o aumento da quantidade de AA. Como citado anteriormente, este aumento, faz com que a quantidade de carboxilas na superfície das partículas aumente. Como pode ser visto, os dados de viscosidade para o L1_{AA} são baixos e com a adição de NaOH seus valores variaram muito pouco. Porém, à medida que os valores de AA aumentam (L5_{AA} e L10_{AA}) respectivamente, os valores de viscosidade também aumentam. Isso deve ao fato de, quanto maior a quantidade de AA, mais carboxilas estão disponíveis para a neutralização. Quando se adiciona NaOH alguns grupos carboxila presentes na superfície da partícula começam a ser neutralizados e sua superfície fica parcialmente negativa. As cargas negativas presentes nas cadeias macromoleculares são iguais, e como cargas iguais se repelem, o volume hidrodinâmico da partícula aumenta, e conseqüentemente a viscosidade aumenta.

Todavia, quando a razão $V_{NaOH/AA}$, continua sendo aumentada o NaOH fica em excesso, e seus cátions blindam as cargas negativas, diminuindo as forças repulsivas entre os grupos carboxilatos, diminuindo o volume hidrodinâmico das partículas, e assim diminuindo a viscosidade do meio.

Para a Figura 20 os valores de reticulação reduz a viscosidade. A alta densidade de reticulação reduz consideravelmente a penetração de molécula de baixo peso (solvente) nas partículas do polímero^{37, 47}. Dessa forma, um polímero reticulado pode sofrer inchamento limitado. Dependendo do aumento da densidade de reticulação, o polímero perde completamente a capacidade de inchar³⁷. Para o látex com 0% de reticulante os valores de viscosidade foram os mais altos, isso porque o solvente neste caso, a solução de NaOH, penetra mais facilmente dentro as partículas, como a quantidade de AA é constante para todos os látices (10%), os grupos carboxilas presentes na superfície da partícula são facilmente neutralizados pela adição de NaOH

resultando num aumento das dimensões macromoleculares e, conseqüentemente da viscosidade. Como citado anteriormente, quando a razão $\frac{NaOH}{AA}$, continua sendo aumentada o NaOH fica em excesso, e seus cátions blindam as cargas negativas, diminuindo as forças repulsivas entre os grupos carboxilatos, diminuindo o volume hidrodinâmico das partículas, e por sua vez diminuindo a viscosidade do meio.

Para o látex com 10% de reticulante, a densidade de reticulação é muito alta, dificultando a penetração da base. Como a reticulação ocorre nas duplas ligações das cadeias dos monômeros com o reticulante, os grupos carboxila presentes na dispersão proporcionam um leve aumento na viscosidade e como as cadeias estão presas a leve queda nos valores de viscosidade para o látex com 10% reticulação deve ocorrer devido a densidade de reticulação que é alta dificultando a penetração do NaOH entre as partículas impedindo a expansão das cadeias. Como houve pouca expansão das cadeias, o efeito da blindagem dos cátions do NaOH nas partículas foi pouco pronunciados.

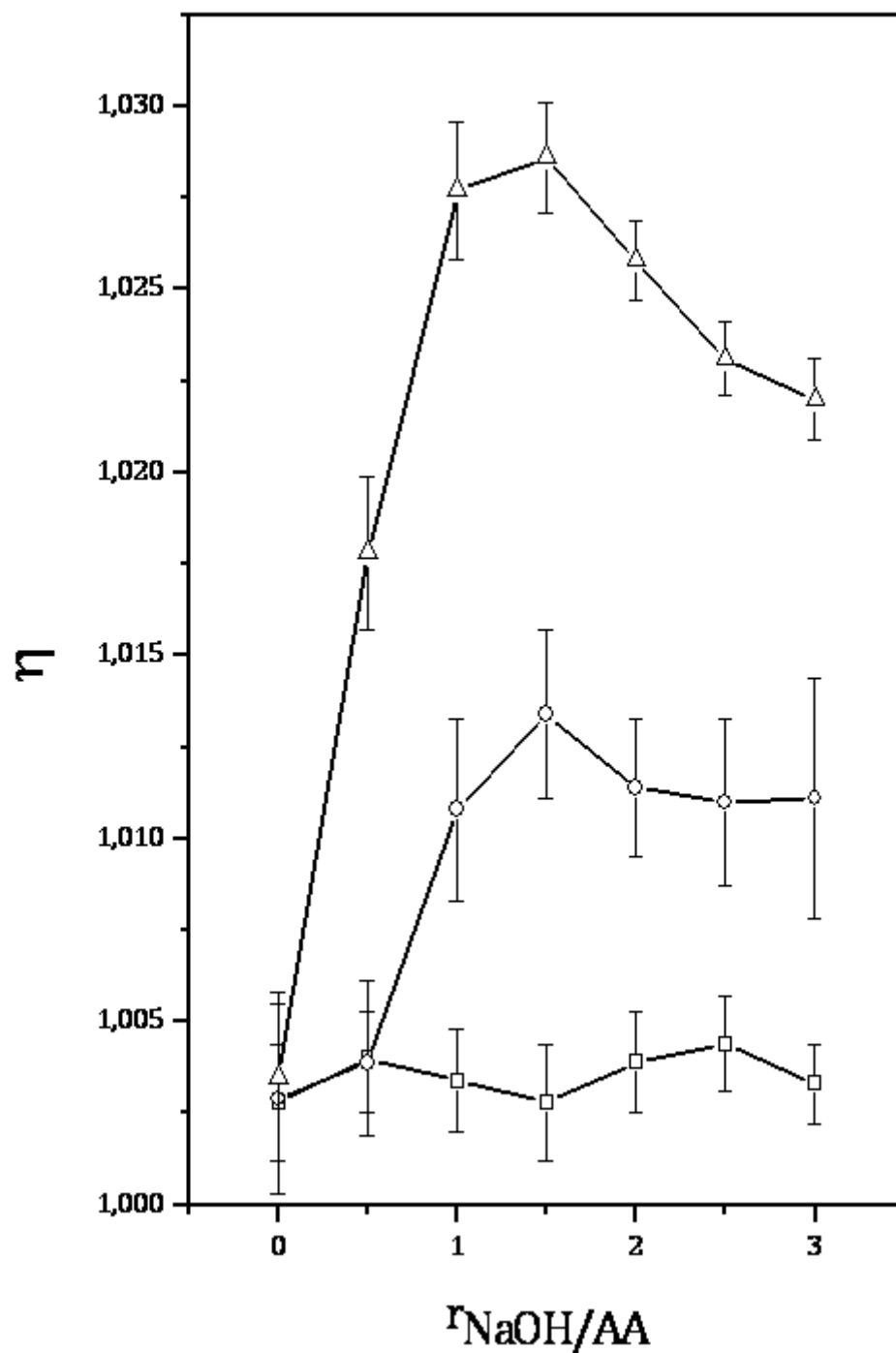


Figura 19: Viscosidade η como função da razão $r_{\text{NaOH/AA}}$ para os látexes sintetizados neste trabalho com 2% de reticulante, variando a concentração de ácido acrílico. Quadrados: L1_{AA}. Círculos: L5_{AA}. Triângulos: L10_{AA}.

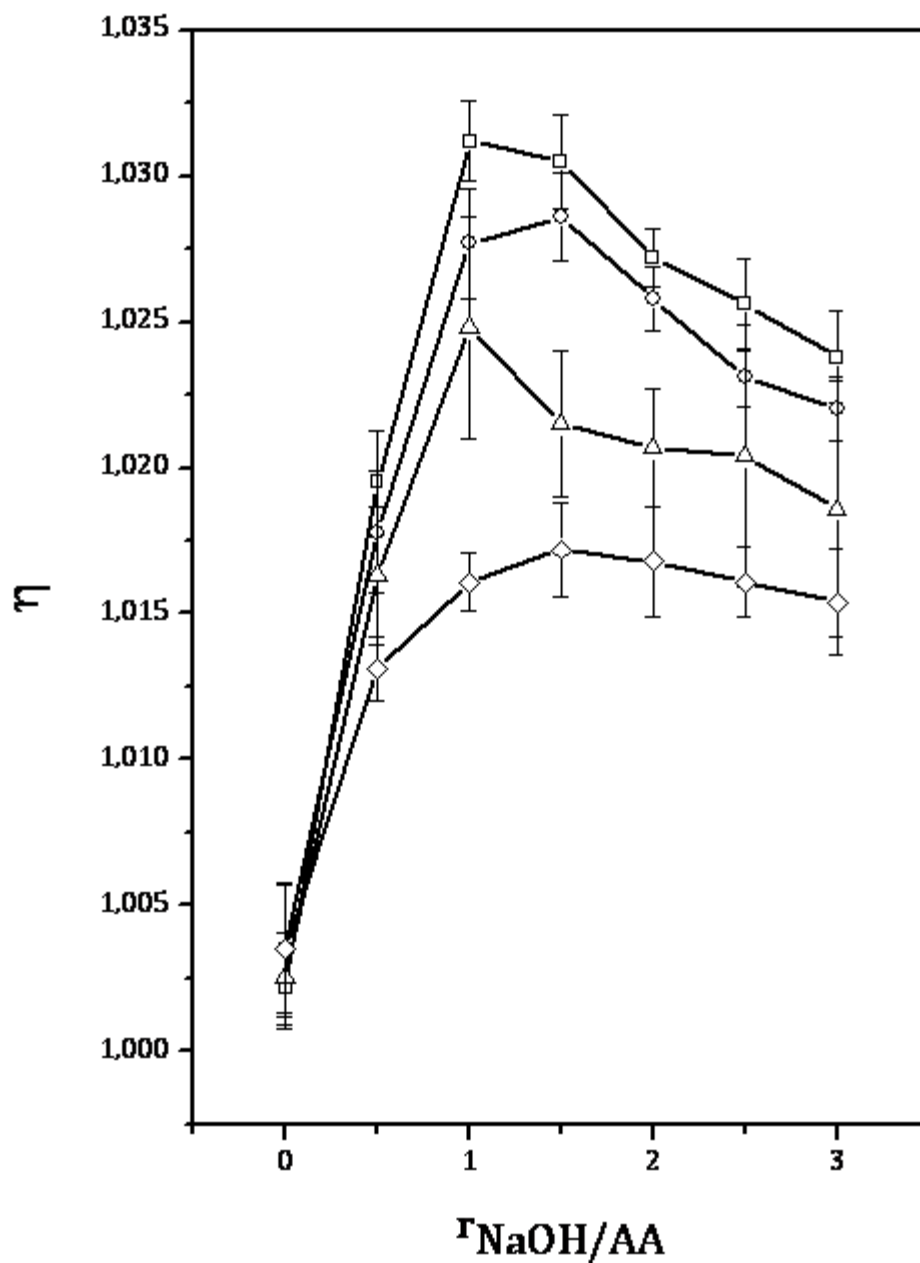


Figura 20: Viscosidade η como função da razão $r_{\text{NaOH/AA}}$ para os látices sintetizados neste trabalho com 10% de AA variando a concentração de reticulante. Quadrados: L0_{Ret}. Círculos: L2_{Ret}. Triângulos: L5_{Ret}. Diamantes: L10_{Ret}.

5.5 TURBIDIMETRIA

A Figura 21 mostra a relação entre a turbidez normalizada e a razão $r_{NaOH/AA}$ para os látex sintetizados neste trabalho.

Os valores de turbidez para os látexes L1_{AA} e L10_{AA} são maiores do que para o látex L5_{AA}. Isso pode ocorrer devido ao efeito da carboxila:

- Estabilização: Com o aumento da quantidade do grupo carboxila, como citado anteriormente nas seções 5.3 e 5.4, aumenta a carga negativa na superfície das partículas, e como consequência, por elas serem iguais ocorre repulsão entre as mesmas. Desse modo, partículas com menores dimensão são formadas. Levando em consideração que a turbidez está relacionada ao tamanho das partículas e dos aglomerados moleculares presentes no meio de dispersão^{32, 48}, pode-se afirmar que com o aumento da quantidade AA no látex acima citado (L5_{AA}), resulta num menor valor de turbidez.
- Desestabilização: Por outro lado, o aumento da quantidade de AA pode proporcionar maiores valores de turbidez. Isso porque, com este aumento, mais grupos carboxilas estão presentes na dispersão resultando na possibilidade de formação de ligação de hidrogênio entre os grupos -COOH presentes em diferentes partículas (Figura 22). Dessa forma, partículas com maiores dimensão são formadas. E como citado anteriormente, a turbidez depende do tamanho dos aglomerados moleculares presente no meio de dispersão, pode-se dizer que com o aumento da quantidade AA no látex acima citado (L10_{AA}), resulta num maior valor de turbidez.

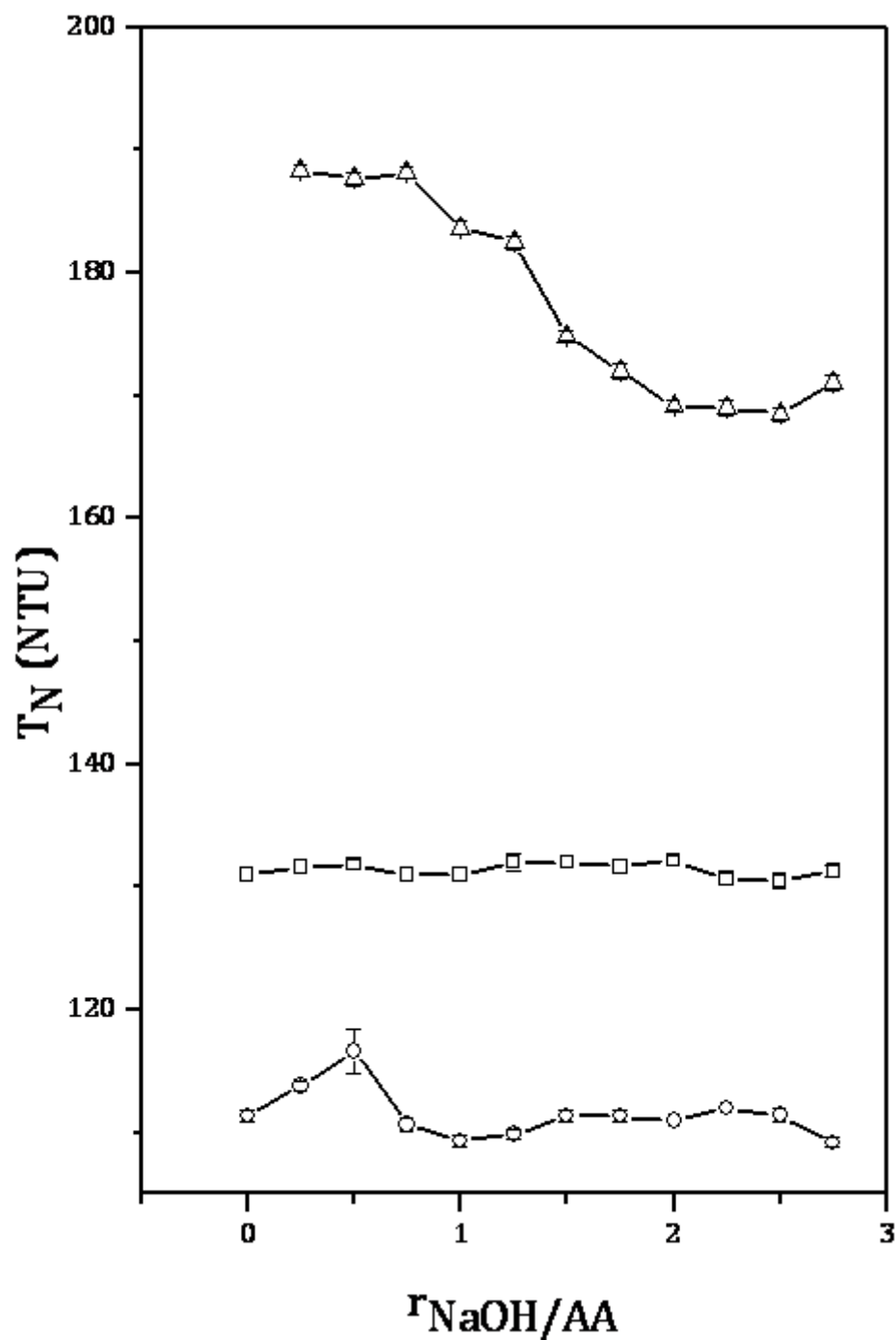


Figura 21: Turbidez normalizada como função da razão $r_{NaOH/AA}$ para os látices sintetizados neste trabalho com 2% de reticulante, variando a concentração de ácido acrílico. Quadrados: L1_{AA}. Círculos: L5_{AA}. Triângulos: L10_{AA}.

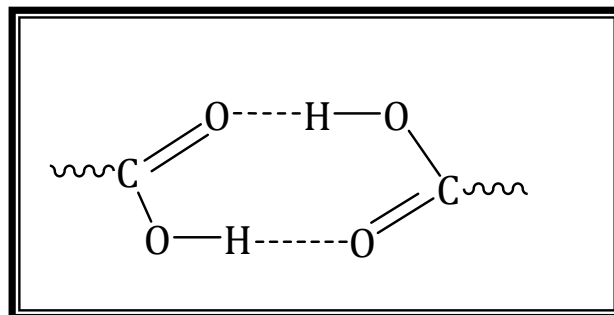


Figura 22: Ligação de hidrogênio entre grupos carboxílicos de diferentes partículas de polímero.

De acordo com a Figura 21 os valores de turbidez para o látex L10_{AA} na razão $V_{\text{NaOH/AA}} = 1,0$, a cair com o aumento da razão $V_{\text{NaOH/AA}}$ até um valor onde a turbidez não cai mais com este aumento e seus valores permaneceram constante. Como citado anteriormente, no látex L10_{AA} ocorre a formação de ligação de hidrogênio. Quando a razão $V_{\text{NaOH/AA}}$ é aumentada, o NaOH reage com as carboxilas que estão ligadas através das ligações de hidrogênio formadas, resultando na “quebra” destas ligações. A quebra destas ligações produz partículas com menores dimensões, diminuindo assim a turbidez da dispersão. A Figura 23 mostra como ocorre essa reação:

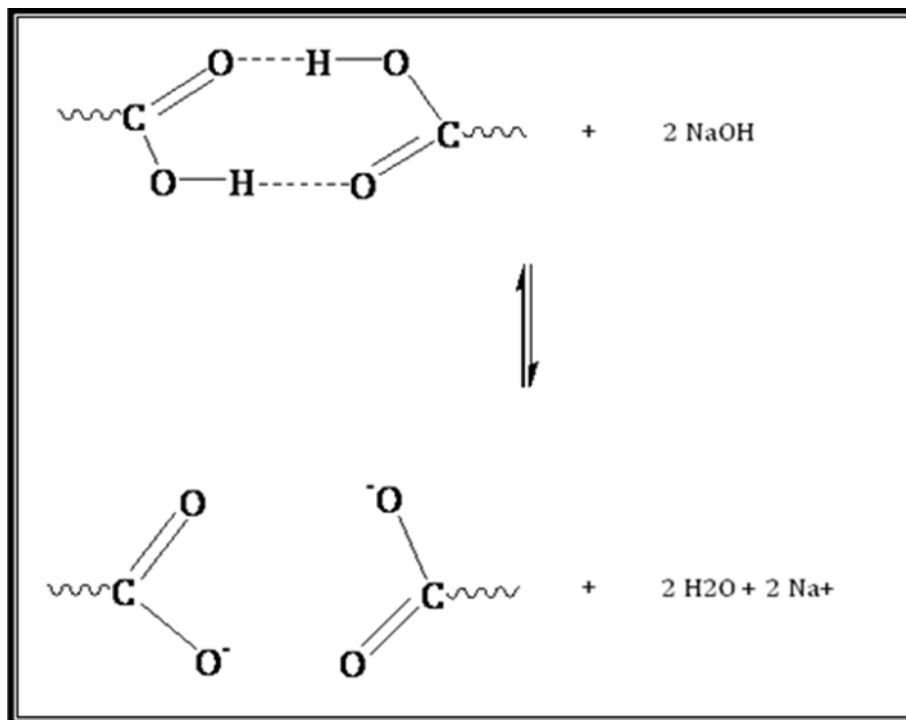


Figura 23: Reação da quebra das ligações de hidrogênio formadas por grupos carboxilas de diferentes partículas de polímero causada pela adição da razão $r_{\text{NaOH}/\text{AA}}$.

A Figura 24 mostra a relação entre a turbidez normalizada e a razão $r_{\text{NaOH}/\text{AA}}$ para os látices sintetizados neste trabalho com 10% de AA, variando a concentração de reticulante. Os valores de turbidez variam com a concentração do reticulante e com o aumento da razão $r_{\text{NaOH}/\text{AA}}$. Estes comportamentos podem ser explicados da seguinte forma:

- No primeiro caso, os valores de turbidez aumentam à medida que a concentração de reticulante é diminuída, ou seja, o látex L0_{RET} é o que apresenta maiores valores de turbidez, e o L10_{RET} é o que apresenta menor valor. Isso se deve ao fato de que a reticulação, por formar estruturas nas quais cadeias poliméricas podem ser unidas (reticuladas) através da junção das duplas ligações presentes do reticulante e dos monômeros, diminui o tamanho da partícula, e como a turbidez depende da quantidade e do tamanho das partículas, os valores de turbidez do látex com 10% de reticulante são os menos observados.
- Já para o segundo caso, a turbidez de todos os látices diminui com o aumento da razão $r_{\text{NaOH}/\text{AA}}$. Como para todos os látices a concentração de

AA é constante, (10%), esta diminuição ocorre como citado anteriormente, devido ao efeito da desestabilização da partícula, que resulta na possibilidade de ligação de hidrogênio e com a adição de NaOH ocorre a “quebra” das ligações de hidrogênio, produzindo partículas menores (Figura 23) e conseqüentemente diminuindo a turbidez. Como pode ser observado para a curva do látex L10_{AA} na Figura 21 e L0_{Ret} na figura 24.

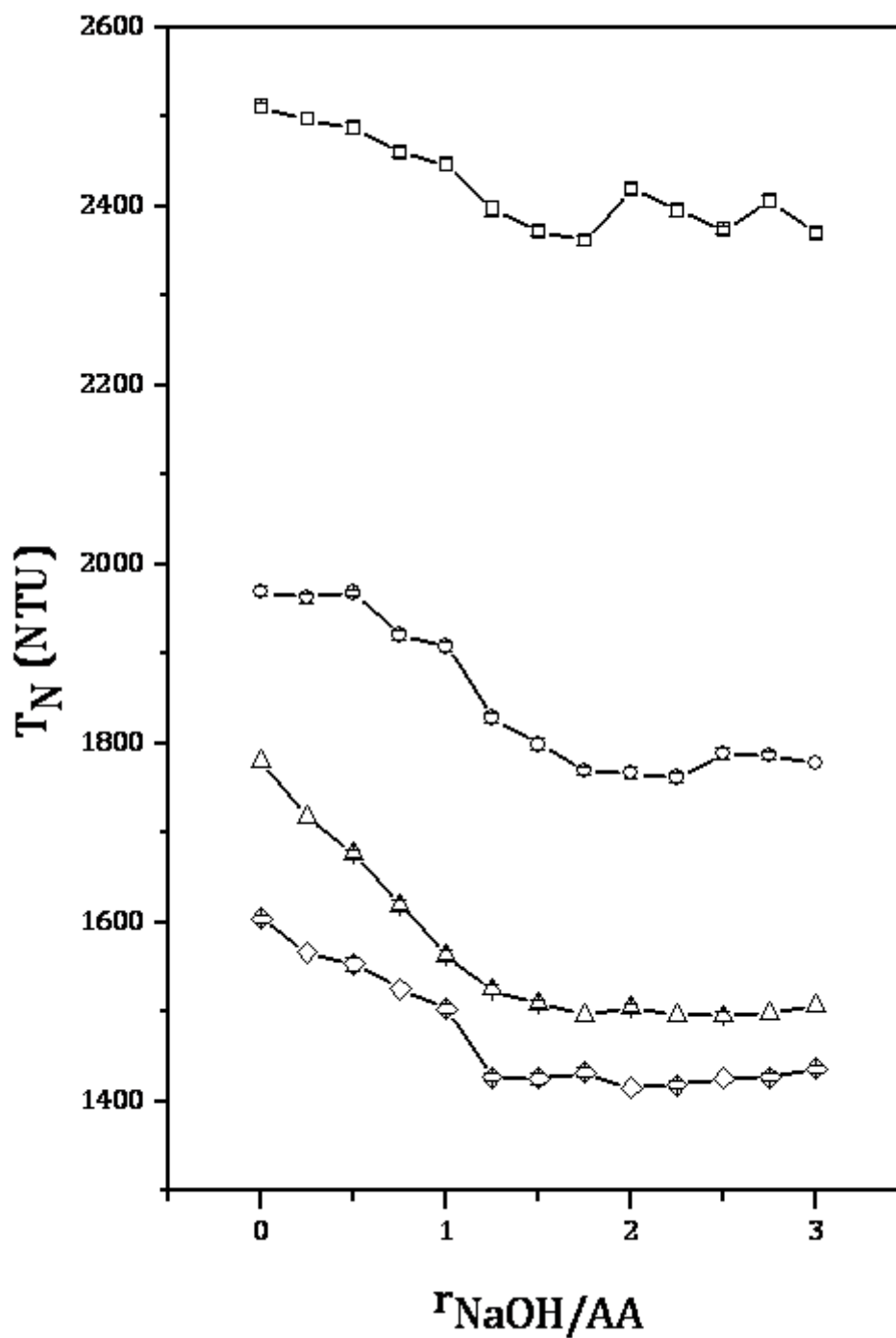


Figura 24: Turbidez como função da razão $r_{\text{NaOH/AA}}$ para os látex usados neste trabalho com 10% de AA variando a concentração de reticulante. Quadrados: L0_{ret}. Círculos: L2_{ret}. Triângulos: L5_{ret}. Diamantes: L10_{ret}.

Capítulo 6

Conclusões

6 CONCLUSÕES

- A polimerização em emulsão mostrou ser um método eficiente para a obtenção de partículas coloidais à base de ácido acrílico e metacrilato de etila;
- Os espessamentos de látices acrílicos são muito dependentes da quantidade de AA, pela relação com a quantidade de grupos carboxilas para a neutralização. À baixas quantidades de AA, esses resultados são pouco pronunciados;
- Os resultados mostram que látices acrílicos com alto teor de reticulante não apresentam grandes variações no espessamento;
- Os valores de pH e ζ não variam com o aumento da quantidade de reticulante, isso por que a quantidade de AA é constante, a mesma quantidade de grupos carboxilas estão disponíveis, não ocorrendo variação perceptível nos valores de pH e ζ ;
- Os valores de ζ mostram que as partículas das dispersões são carregadas negativamente, o que torna essas partículas funcionalizadas a futuras aplicações, tais como: estudo de adsorção de eletrólito com carga positiva em sua superfície, determinação de bactérias gram – positivas (bactérias que tem em sua superfície cargas positivas) que podem estar presentes, por exemplo, em efluentes de indústrias petrolíferas, de papel e derivados da celulose.

REFERÊNCIAS

1. CHERN, C.S. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. **Progress in Polymer Science**, 2006. 31(5): p. 443-486.
2. MOAYED, S.H., S. Fatemi, and S. Pourmahdian, Synthesis of a latex with bimodal particle size distribution for coating applications using acrylic monomers. **Progress in Organic Coatings**. In Press, Corrected Proof.
3. ODIAN, G., **Principles of Polymerization**. Third Edition ed. 1991, Staten Island, New York. 768.
4. DOS SANTOS, Z.M., A.O. Wanderley Neto, T.N.C. Dantas, M.R. Pereira, and J.L.C. Fonseca, Rheology of acrylic latices as a function of carboxyl neutralization. **European Polymer Journal**, 2007. 43(8): p. 3314-3324.
5. BUTLER, L.N., C.M. Fellows, and R.G. Gilbert, Effect of surfactants used for binder synthesis on the properties of latex paints. **Progress in Organic Coatings**, 2005. 53(2): p. 112-118.
6. ZHENG, W., D. Sauer, and J.W. McGinity, Influence of hydroxyethylcellulose on the drug release properties of theophylline pellets coated with Eudragit(R) RS 30 D. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, 2005. 59(1): p. 147-154.
7. KANG, K., C. Kan, A. Yeung, and D. Liu, The immobilization of trypsin on soap-free P(MMA-EA-AA) latex particles. **Materials Science and Engineering: C**, 2006. 26(4): p. 664-669.
8. LYNGBERG, O.K., Permeability and reactivity of *Thermotoga maritima* in latex bimodal blend coatings at 80 degrees C: a model high temperature biocatalytic coating. **Extremophiles**, 2005. 9: p. 197-207.
9. TIGLI, R.S. and V. Evren, Synthesis and characterization of pure poly(acrylate) latexes. **Progress in Organic Coatings**, 2005. 52(2): p. 144-150.
10. DUOANGPORN POLPANICH, P.T., Abdelhmid Elaïssadi, The effect of acrylic acid amount on the colloidal properties of polystyrene latex. **Colloid Polym**, 2005: p. 183-191.

11. LUDOVIC BEAL, Y.C., Mechanisms involved in the satabilization of latex particles by adsorbed block copolymers in emulsionpolymerization process. **Colloids and Surfaces A**, 2005: p. 270-271.
12. STAICU, T., M. Micutz, and M. Leca, Electrostatically and electrosterically stabilized latices of acrylic copolymers used as pressure-sensitive adhesives. **Progress in Organic Coatings**, 2005. 53(1): p. 56-62.
13. DOS SANTOS, Z.M., Reologia de látex acrílicos como uma função da neutralização dos grupos carboxílas, in Departamento de Química. 2007, **Universidade Federal do Rio Grande do Norte**: Natal. p. p 72.
14. CHERN, C.S., J.-J. Lin, Y.-L. Lin, and S.-Z. Lai, Kinetics of styrene emulsion polymerization in the presence of montmorillonite. **European Polymer Journal**, 2006. 42(5): p. 1033-1042.
15. THICKETT, S.C., R.G. Gilbert, Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms. **Polymer**, 2007. 48(24): p. 6965-6991.
16. QUADRAT, O., J. Horsky, L. Mrkvickova, J. Mikesova, and J. Snuparek, Thickening of butyl acrylate/styrene/2-hydroxyethyl methacrylate/acrylic acid latices with an HEUR associative thickener. **Progress in Organic Coatings**, 2001. 42(1-2): p. 110-115.
17. QUADRAT, O., J. Horsky, and J. Snuparek, Effect of styrene units in latices of acrylate copolymers with structured particles on the thickening with associative thickeners. **Progress in Organic Coatings**, 2004. 50(3): p. 166-171.
18. QUADRAT, O., J. Mikesova, J. Horsky, and J. Snuparek, Viscoelastic behaviour of butyl acrylate/styrene/2-hydroxyethyl methacrylate/acrylic acid latices thickened with associative thickeners. **Comptes Rendus Chimie**, 2003. 6(11-12): p. 1411-1416.
19. QUADRAT, O., J. Horsky, P. Bradna, J. Snuparek, and G.A. Baghaffar, Thickening of butyl acrylate/styrene/2-hydroxyethyl methacrylate/acrylic acid lattices with dispersion of crosslinked ethyl acrylate/methacrylic acid copolymer. **Progress in Organic Coatings**, 2001. 42(3-4): p. 188-193.
20. QUADRAT, O., L. Mrkvickova, Z. Walterova, P. Stern, P. Bradna, and J. Snuparek, Thickening of acrylic lattices with dispersions of crosslinked ethyl acrylate-methacrylic acid copolymers. **Progress in Organic Coatings**, 2003. 46(1): p. 1-7.

21. HORSKY, J., O. Quadrat, B. Porsch, L. Mrkvickova, and J. Snuparek, Effect of alkalization on carboxylated latices prepared with various amount of a non-ionic hydrophilic comonomer 2-hydroxyethyl methacrylate. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 2001. 180(1-2): p. 75-85.
22. QUADRAT, O., J. Snuparek, J. Mikesova, and J. Horsky, 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**, 2005. 253(1-3): p. 163-168.
23. SNUPAREK, J., O. Quadrat, and J. Horsky, 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**, 2005. 54(2): p. 99-103.
24. PEDRAZA, E.P. and M.D. Soucek, Effect of functional monomer on the stability and film properties of thermosetting core-shell latexes. **Polymer**, 2005. 46(24): p. 11174-11185.
25. WU, S., M.D. Soucek, Crosslinking of acrylic latex coatings with cycloaliphatic diepoxide. **Polymer**, 2000. 41(6): p. 2017-2028.
26. HESSELMANS, L.C.J., A.J. Derksen, and J.A.M. van den Goorbergh, Polycarbodiimide crosslinkers. **Progress in Organic Coatings**, 2006. 55(2): p. 142-148.
27. WU, S., J.D. Jorgensen, A. D. Skaja, J.P. Williams, and M.D. Soucek, Effects of sulphonic and phosphonic acrylic monomers on the crosslinking of acrylic latexes with cycloaliphatic epoxide. **Progress in Organic Coatings**, 1999. 36(1-2): p. 21-33.
28. RUIZ, M.A., V. Gallardo, N. Ouazzani, J. Lopez-Viota, and J.D.G. Lopez-Duran, Electrophoretic properties of acrylic latex suspensions (Kollicoat(R)MAE 30 D) and ibuprofen. **Il Farmaco**, 2004. 59(8): p. 657-662.
29. CAMPAGNE, C., E. Devaux, A. Perwuelz, and C. Caze, Electrokinetic approach of adhesion between polyester fibres and latex matrices. **Polymer**, 2002. 43(25): p. 6669-6676.
30. SHAW, D.J., **Introduction to colloid and surface chemistry** 4. ed., B. heinemann. 1991. 315.

31. NUNES, J.D.S., Encapsulação de nanopartículas de magnetita em matriz de poli(metacrilato de metila-co-ácido metacrílico) por processo de polimerização em miniemulsão, in Departamento de Química 2007, **Universidade Federal do Rio Grande do Norte**: Natal. p. 128.
32. VASCONCELOS, C.L.D., Aplicação de um polieletrólito na estabilização de suspensões de alumina, in Departamento de Química. 2003, **Universidade Federal do Rio Grande do Norte** Natal. p. 116.
33. FERNANDES, S.L.P., Obtenção e caracterização de nanopartículas de quitosana para fins farmacêuticos. 2004, **Universidade Federal do Rio Grande do Norte**: Natal. p. 166.
34. MORAIS, W.D.A., Estudo de sorção de um corante aniônico modelo em partículas de quitosana reticulada, in Departamento de Química. 2007, **Universidade Federal do Rio Grande do Norte**: Natal. p. 107.
35. NUNES, J.S., C.L. de Vasconcelos, T.N.C. Dantas, M.R. Pereira, and J.L.C. Fonseca, Electrokinetic behavior of a poly(butyl acrylate-co-methacrylic acid) latex. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 2006. 275(1-3): p. 148-152.
36. MUNK, P., **Introduction macromolecular science**. 1989, New York: John Wiley & Sons.
37. ELIZABETE F.LUCAS, B.G.S., Elisabeth Monteiro, **Caracterização de Polímeros (Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica)**. 1., Edição ed. Instituto de Macromoléculas, ed. e-papers. Vol. Único. 2001, Rio de Janeiro. 366.
38. DE VASCONCELOS, C.L., F.G. de Azevedo, M.R. Pereira, and J.L.C. Fonseca, Viscosity-temperature-concentration relationship for starch-DMSO-water solutions. **Carbohydrate Polymers**, 2000. 41(2): p. 181-184.
39. DA TRINDADE NETO, C.G., M.R. Pereira, and J.L.C. Fonseca, Viscometric monitoring of poly(ethylene oxide) degradation. **Polymer Degradation and Stability**, 2002. 76(2): p. 227-232.
40. KASAAI, M.R., Calculation of Mark-Houwink-Sakurada (MHS) equation viscometric constants for chitosan in any solvent-temperature system using experimental reported viscometric constants data. **Carbohydrate Polymers**, 2007. 68(3): p. 477-488.

41. SILVERSTEIN, **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 5. ed. J.W.e. Sons. Vol. Único. 1991, Canadá. 103-122.
42. FREDDY CIENFUEGOS, D.V., **Análise instrumental**. 2000, Rio de Janeiro. p 606.
43. PETER ATKINS, L.J., **Princípios de Química - Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente** 3. ed., 2006, Porto Alegre.
44. MORAIS, W.D.A., Estudos de sorção de um corante aniônico modelo em partículas de quitosana reticulada, in Departamento de Química. 2007, **Universidade Federal do Rio Grande do Norte** Natal. p. p 107.
45. NUNES, J.S., C.L. de Vasconcelos, F.A.O. Cabral, J.H. de Araujo, M.R. Pereira, and J.L.C. Fonseca, Synthesis and characterization of poly(ethyl methacrylate-co-methacrylic acid) magnetic particles via miniemulsion polymerization. **Polymer**, 2006. 47(22): p. 7646-7652.
46. CERVANTES-UC, J.M., J.V. Cauich-Rodriguez, H. Vazquez-Torres, and A. Licea-Claverie, TGA/FTIR study on thermal degradation of polymethacrylates containing carboxylic groups. **Polymer Degradation and Stability**, 2006. 91(12): p. 3312-3321.
47. ROUTH, A.F. and B. Vincent, Some anomalous effects of sodium ions on the electrophoretic mobility and heteroaggregation of microgel particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2004. 273(2): p. 435-441.
48. VASCONCELOS, C.L.D., Obtenção de dispersões de um complexos polieletrólitos à base de quitosana e poli(ácido metacrílico) e análise de adsorção de albomina bovina sérica, in Departamento de Química. 2007, **Universidade Federal do Rio Grande do Norte**: Natal. p. 96.

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](#)