

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUIMICA**

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**Avaliação de Surfactante Biodegradável Para Polimerização
em Emulsão: Aplicação e Desempenho em Tintas**

Autora – Célia Regina Szycpula Buono

Orientador – Prof. Dr. Edison Bittencourt

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo

Fevereiro, 2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

B889a Buono, Célia Regina Szcygula
Avaliação de surfactantes biodegradável para polimerização em emulsão: aplicação e desempenho em tintas / Célia Regina Szcygula Buono. --Campinas, SP: [s.n.], 2010.

Orientador: Edison Bittencourt.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Polimerização em emulsão. 2. Agentes ativos de superfícies. 3. Tintas. 4. Biodegradavel. I. Bittencourt, Edison. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Biodegradable surfactant evaluation in emulsion polymerization: architectural paint performance: rr

Palavras-chave em Inglês: Emulsion polymerization, Surfactants, Architectural paint, Biodegradable

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Rita de Cássia Lazzarini Dutra, Sergio Ravagnani

Data da defesa: 10/02/2010

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Célia Regina Szcygula Buono e aprovada em 10 de Fevereiro de 2010 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Edison Bittercourt – Orientador



Prof. Dra. Rita de Cássia Lazzarini Dutra



Prof. Sergio Ravagnani

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.



Prof. Dr. Edison Bittencourt - Orientador

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Estanislau Szczypula (in memoriam) e Teresa Felix Szczypula, que me ensinaram a nunca desistir dos meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais pela educação que me proporcionaram para compreender que a limitação está dentro de nós. Quando desejamos um sonho temos que lutar para realizá-lo mesmo que leve algum tempo para isto.

A meu esposo e meus filhos que sempre compreenderam o tempo dedicado para a realização deste sonho. O apoio e motivação durante todo o período de estudos e preparo da tese foi marcante e muito importante para que eu não desistisse.

À empresa Cytec por aprovar o horário disponível para freqüentar as aulas e me possibilitar a realização deste projeto em seu laboratório.

Ao meu orientador prof. Dr. Edison Bittencourt por aceitar ser meu orientador. Por acreditar neste projeto e torná-lo de conhecimento público apresentando-o em congressos e possibilitar a publicação de um artigo em Roma além de ter recebido o certificado de menção especial no Congresso de Cleaner.

Aos professores da Unicamp durante o período de aulas que me proporcionaram ampliar meus conhecimentos na área das ciências em especial na área de polímeros que é o meu maior interesse como profissional.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi o de avaliar o comportamento de um novo surfactante biodegradável do tipo sulfosuccinato, especificamente desenvolvido para substituir os do tipo alquil fenol etoxilado sulfatado na polimerização em emulsão. Estes últimos apresentam em sua estrutura grupos fenol que os define como não biodegradáveis.

Neste trabalho a aplicação deste látex é a tinta imobiliária. Os APEs, como são definidos estes surfactantes, são muito utilizados na indústria imobiliária e para substituí-los o mínimo necessário é a obtenção de propriedades pelo menos similares.

O trabalho estudou o comportamento do surfactante Nonil Fenol Etoxilado Sulfatado com Nove Unidades de Etoxilação e alguns Sulfosuccinatos em duas etapas. A primeira foi a polimerização em emulsão onde se combinou o uso de monômeros insolúveis e solúveis em água e a segunda o uso destes látex em tintas imobiliárias. Este estudo avaliou os produtos e as características e benefícios obtidos nesta aplicação e obteve os seguintes resultados:

- ✓ Baixa formação de coágulo melhorando a eficiência operacional.
- ✓ Viscosidade constante proporcionando estabilidade do látex com o tempo.
- ✓ Estreita distribuição do tamanho de partículas proporcionando propriedades únicas.
- ✓ Peso Molecular constante.
- ✓ Consistência da viscosidade da tinta imobiliária com o tempo.
- ✓ Alto brilho que é uma propriedade importante em tintas imobiliárias.
- ✓ Excelente compatibilidade com pigmentos, tornando a tinta de fácil formulação.
- ✓ Excelente poder de cobertura, gerando melhora na aplicação final.
- ✓ Notável nivelamento e escorrimento proporcionado a aplicação da tinta final.
- ✓ Lavabilidade equivalente quando comparada a outros surfactantes.

A conclusão observada foi a de que o novo surfactante sulfosuccinato biodegradável substitui o surfactante do tipo nonil fenol etoxilado sulfatado de 9 unidades de etoxilação em polimerização em emulsão e, as propriedades obtidas são únicas na tinta imobiliária.

Palavras chave: Polimerização em emulsão, Surfactantes, Tintas imobiliárias.

ABSTRACT

The purpose of this study was to evaluate a new biodegradable sulfosuccinate surfactant type replacing the ones called alkyl phenol ethoxylated in emulsion polymerization where the final latex is used for architectural paint. Sulfosuccinate surfactants are known as high performance products for wetting properties. This new type was developed specifically to replace APE surfactant type. APEs properties are well known in the architectural industry and to replace it at least it is necessary to obtain the same regular benefits.

The study analyzed the behavior of NPES compared to Sulfosuccinate surfactants in an emulsion polymerization in two steps. Firstly in the process where insoluble monomers were used first and later on water soluble monomers were introduced to modify the system and secondly these latexes were formulated as paints where final properties and benefits were compared.

The main properties found were:

- ✓ Low coagulum improving operational efficiency.
- ✓ Minimum viscosity change over time showing stability.
- ✓ Narrow particle size distribution improving final paint properties.
- ✓ Reproducible molecular weight.
- ✓ Consistency paint viscosity over time.
- ✓ High gloss improving final paint properties.
- ✓ Excellent pigment acceptance turning the paint easy to formulate.
- ✓ Excellent hiding power improving final aesthetics.
- ✓ Outstanding leveling and sagging improving paint application.
- ✓ Equivalent washability compared to other surfactants.

The conclusion was that the new sulfosuccinate surfactant can easily replace nonyl phenol ethoxylated with 9 units of EO in the emulsion polymerization process. The latex polymerized with the new sulfosuccinate shows an excellent performance that is later on recognized as improved properties and benefits in the architectural paint formulation.

Keywords: Emulsion polymerization, Surfactants, Architectural paint.

SUMÁRIO

RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	viii
SUMÁRIO	ix
ÍNDICE DAS TABELAS.....	xiv
Capítulo 1 INTRODUÇÃO.....	1
Capítulo 2 OBJETIVO.....	3
Capítulo 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 INTRODUÇÃO	5
3.1.1 TIPOS DE REATORES E PROCESSOS.....	5
3.1.2 REATOR POR BATELADA	5
3.1.3 REATOR SEMI-CONTÍNUO.....	6
3.1.4 REATOR CONTÍNUO.....	7
3.1.5 REATOR TUBULAR	8
3.2 PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO	9
3.2.1 POLIMERIZAÇÃO EM MASSA	9
3.2.2 POLIMERIZAÇÃO EM SOLUÇÃO	10
3.2.3 POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO	10
3.2.3.3 POLIMERIZAÇÃO EM DISPERSÃO	16
3.2.5 POLIMERIZAÇÃO DE MICROEMULSÃO	17
3.2.6 POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO INVERSA.....	17
3.2.7 POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO	18
3.3 MECANISMO E CINÉTICA	21
3.3.1 INTRODUÇÃO	21
3.3.2 MODELO DE HARKINS.....	21

3.3.3 OS TRÊS INTERVALOS DA POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO.....	26
3.3.4 PONTOS IMPORTANTES DA TEORIA DE HARKINS.....	29
3.3.5 O SURFACTANTE E A POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO	30
3.3.5.1 INFLUÊNCIA DO SURFACTANTE NA POLIMERIZAÇÃO	31
3.4 ESTRUTURA DOS SURFACTANTES.....	31
3.4.1 OS SURFACTANTES E A FORMAÇÃO DE MICELA.....	33
3.4.1.1 SELEÇÃO DE SURFACTANTES.....	34
3.4.1.1.1 SURFACTANTE ANIÔNICO.....	35
3.4.2 SURFACTANTE NÃO IÔNICO	37
3.4.3 SURFACTANTE CATIONICO.....	38
3.4.4 SURFACTANTE ANFÓTERO.....	38
3.4.5 SURFACTANTE REATIVOS.....	39
3.4.6 CONCENTRAÇÃO DA MISTURA DE EMULSIONANTES.....	39
3.5.1 NUCLEAÇÃO MICELAR.....	41
3.5.2 NUCLEAÇÃO HOMOGÊNEA	41
3.5.3 NUCLEAÇÃO DA GOTA	42
3.6 TEORIA DE SMITH-EWART.....	43
3.6.1 “CASO 2”- TEORIA DE SMITH-EWART.....	43
3.6.2 “CASO 1”- Número Baixo de Radicais Livres por Partícula ou $n < 0,5$	46
3.6.3 “CASO 2”- Número de Radicais Livres por Partículas ou $n = 0,5$	46
3.6.4 “CASO 3”- Número Grande de Radicais Livres por Partícula ou $n > 1$..	47
3.6.4.1 $[M]_p$, Concentração de Monômero nas Partículas	47
3.7 ANÁLISE SIMPLES DA CINÉTICA VIA RADICAL LIVRE	49
3.7.1 INICIAÇÃO	49
3.7.2 PROPAGAÇÃO.....	50

3.7.3	TERMINAÇÃO	50
3.7.4	TRANSFERÊNCIA DE CADEIA	50
3.7.5	REINICIAÇÃO	51
3.7.6	PROPAGAÇÃO DO GRUPO FINAL.....	51
Capítulo 4 MATÉRIAS PRIMAS E MÉTODOS		53
4.1	INTRODUÇÃO	53
4.2	DESCRIÇÃO DA PARTE EXPERIMENTAL	53
4.3	DESCRIÇÃO DO PROCESSO TÉRMICO	54
4.3.1	OBSERVAÇÕES DO PROCESSO:.....	54
4.3.2	PROCESSO SEMI-CONTÍNUO	55
4.3.3	MATÉRIAS PRIMAS	57
Produção do látex		57
Produção da Tinta		57
4.3.4	MONÔMEROS	57
4.3.4.1	ESTIRENO	59
4.3.4.2	N-BUTIL ACRILATO.....	60
4.3.4.3	ACRILAMIDA.....	61
4.3.4.4	ÁCIDO ACRÍLICO.....	61
4.3.4.5	ÁCIDO METACRÍLICO	61
4.4	SURFACTANTES UTILIZADOS NO TRABALHO.....	62
4.4.1	CARACTERÍSTICAS ASSOCIADAS AO AEROSOL SURFACTANTE	63
4.5	INICIADOR	64
4.5.1	INICIADOR DISSOCIATIVO SOLÚVEL EM ÁGUA.....	64
4.6	Água.....	65
4.7	SOLUÇÃO TAMPÃO	65

4.10	FORMULAÇÕES DOS LÁTEX	67
4.11	MÉTODOS DE ANÁLISES UTILIZADOS	69
4.11.1	MÉTODOS PARA ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DO LÁTEX	69
4.11.1.1	Insolúveis	69
4.11.1.2	Sólidos	69
4.11.1.3	Viscosidade	69
4.11.1.4	Tamanho de Partícula	71
4.11.1.5	Peso Molecular	71
4.11.2	MÉTODOS DE ANÁLISE DA TINTA IMOBILIÁRIA	72
4.11.2.1	Viscosidade	72
4.11.2.2	Brilho da Tinta	72
4.11.2.3	Resistência a Lavabilidade	72
	Capítulo 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	73
5.1	INTRODUÇÃO	73
5.1.1	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DO LÁTEX	73
5.1.2	TEMPO DE INICIAÇÃO	73
5.1.3	EXOTERMIA NA INICIAÇÃO	74
5.1.4	CONVERSÃO	74
5.1.5	INSOLÚVEIS	74
5.1.6	TAMANHO DE PARTÍCULA	76
5.1.7	DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA	78
5.1.8	VISCOSIDADE DO LÁTEX	80
5.1.9	MASSA MOLAR	82
5.1.10	ESTABILIDADE DO LÁTEX NA TINTA COM O TEMPO	84
5.1.11	BRILHO DA TINTA	88

5.1.12 RESISTÊNCIA À LAVABILIDADE.....	91
Capítulo 6 CONCLUSÃO	95
6.1 INTRODUÇÃO	95
Capítulo 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	98
Capítulo 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	99

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Baixa concentração de surfactante em água.....	10
Figura 2 – Alta concentração de surfactante em água.....	11
Figura 3 – Gráfico dos Intervalos segundo Harkins.....	24
Figura 4 – Teoria de Harkins – Intervalo I.....	25
Figura 5 – Teoria de Harkins – Intervalo II.....	20
Figura 6 – Teoria de Harkins – Intervalo III.....	26
Figura 7 – Modelo mecanístico de Harkins de uma partícula.....	24
Figura 8 – Estrutura dos surfactantes.....	27
Figura 9 – Comportamento da Tensão Superficial.....	27
Figura 10 – Tensão superficial x concentração do surfactante.....	28
Figura 11 – Surfactante e seu caráter iônico.....	30
Figura 12 – Concentração do Anionico x conversão.....	31
Figura 13 – Surfactante Anionico e o tamanho de partícula.....	31
Figura 14 – Concentração do Não Ionico x conversão	32
Figura 15 – Surfactante Não Ionico e o tamanho de partícula.....	33
Figura 16 – Anionico e Não Ionico x conversão.....	35
Figura 17 – Anionico e Não Ionico e o tamanho de partícula.....	35
Figura 18 – Esquema dos reatores.....	51
Figura 19 – Conversão do Estireno com o Tempo.....	55
Figura 20 – Estrutura do surfactante nonil fenol etoxilado sulfatado.....	57
Figura 21 – Estrutura do surfactante sulfosuccinato de sódio.....	58
Figura 22 – Dissociação do Persulfato de amônio em água a 70°C.....	61
Figura 23 – Equipamentos de laboratório da Cytec.....	66
Figura 24 – Insolúveis.....	71
Figura 25 – Tamanho de Partículas.....	73
Figura 26 – Distribuição de Tamanho de partículas com insolúveis.....	74
Figura 27 – Distribuição de Tamanho de partículas com solúveis.....	75
Figura 28 – Viscosidade Brookfield dos látex.....	77
Figura 29 – Viscosidade das Tintas com celulósicos.....	82

Figura 30 – Viscosidade das Tintas com Associativo.....	83
Figura 31 – Brilho da tinta com celulósico.....	85
Figura 32 – Brilho da tinta com associativo.....	86
Figura 33 – Resistência à lavabilidade dom celulósico.....	88
Figura 34 – Resistência à lavabilidade com associativo.....	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Vantagens & Desvantagens dos Processos de Polimerização.....	19
Tabela 2 – Dados comparativos entre vários processos homogêneos.....	15
Tabela 3 – Intervalos segundo teoria de Harkins.....	22
Tabela 4 - Solubilidade de Monômeros em água.....	58
Tabela 5 – Formulação dos látex.....	68
Tabela 6 – Massa Molar dos látex.....	83

NOMENCLATURA

C_p – calor específico a pressão constante

Cps - centipoise

D_p – diâmetro da partícula

f – eficiência do iniciador

I - iniciador

\bar{i} – número de radicais

k_0 – taxa de coeficiente de processo

k_i – taxa de decomposição do iniciador

k_p – taxa de propagação entre monômeros

k_t – terminação mutua

$[M]_p$ – monômero presente nas partículas

$[M]_w$ – monômero presente na fase aquosa

n – número médio de radicais por partícula

nm – nanômetro

N – concentração de partículas

N_A – número de Avogrado

N_c – número de massa molar

η - viscosidade

pH – índice da quantidade de Hidrogênio H^+ presente na solução

P_t – polímero terminado

$R\cdot$ - radical livre

R_p – velocidade de polimerização

T - transferidor

V – volume da superfície

μm – micrometros

ρ – taxa total de radicais no centro ativo

ABREVIATURAS

AA – ácido acrílico

AMD - acrilamida

APS – amonium persulfate

ASTM – American Society of Testing and Materials

ATC – Agente Transferidor de Cadeia

CMC – Concentração Micelar Critica

HLB – Hydrophilic Lipophilic Balance

MAA – ácido metacrílico

SAA – surface active agent

ST - estireno

Tg – Temperatura de Transição Vítrea

Capítulo 1 INTRODUÇÃO

A polimerização em emulsão é um dos processos industriais e comerciais mais utilizados na produção de polímeros sintéticos por sua versatilidade, segurança, reprodutibilidade e um custo relativamente baixo. Desde a época da Segunda Guerra Mundial, várias pesquisas têm sido intensivamente direcionadas a esta técnica, seja pelo fator obtenção de polímeros, com uma técnica mais eficiente, seja, pela busca de propriedades específicas de certos polímeros.

Existe uma quantidade enorme de polímeros obtidos através da polimerização em emulsão. Isto pode ser constatado nas diversas aplicações industriais, que incluem: borracha sintética, plásticos de alta dureza, tintas, adesivos, cera para piso, selantes, aditivos para cimento e concreto, tintas de impressão, área médica, papel, têxtil, automotiva, tintas e revestimentos industriais em geral.

A finalidade pela qual a tecnologia de sistemas heterogêneos foi desenvolvida é a diminuição de custos pelo uso da água como fase contínua, a dissipação mais controlada do calor gerado pela reação e na obtenção de maior conversão. Outra vantagem desta tecnologia é a viabilidade de controlar a composição polimérica, proporcionando propriedades distintas devido às diversas combinações e possibilitando o uso do látex nas mais variadas aplicações.

A tecnologia na obtenção de polímeros via polimerização em emulsão é eficiente e interessante sob vários aspectos. Sua versatilidade e gama de possibilidades também são muito interessantes, e agora quando buscamos substituir produtos ecologicamente corretos. Se por um lado o uso da água como fase contínua é ecologicamente correto, por outro, a utilização de emulsificantes, ou surfactantes, em cujas estruturas estão compostos que levam ao redor de 50 anos para se degradar, o impossibilita de ser reconhecido como ecológico. Em busca de um custo reduzido, surfactantes que agredem a natureza foram utilizados durante anos e a natureza levará muito tempo para degenerá-los. Hoje, necessitamos desta tecnologia via processo por emulsão, mas com

o uso de surfactantes ecologicamente corretos, que mantenham as propriedades de estabilidade do polímero final e suas características de película protetora ou decorativa.

Os polímeros em emulsão apresentam propriedades muito interessantes na área de revestimentos. Os surfactantes são aditivos indispensáveis que têm um papel muito importante durante o processo de polimerização em emulsão, tais como: formação de micelas ou centros ativos, auxiliar na migração de oligômeros para as partículas em crescimento, distribuição e tamanho de partículas e estabilidade mecânica do látex final.

Outras propriedades necessárias ao látex, que estão relacionados com os surfactantes, são: adesão em vários tipos de substratos, boa aceitação de pigmentos, boa afinidade com outros ingredientes e resistência a vários ataques do meio ambiente.

As emulsões acrílicas têm sido utilizadas desde os anos 50 em várias aplicações como ligantes em revestimentos, tanto para interiores como para exteriores, em especial na área arquitetônica. No geral, as acrílicas exibem excelentes propriedades de resistência a ataques ambientais, excelentes características de adesão em vários substratos, afinidade com vários pigmentos e cargas, além de excelente compatibilidade com outros ingredientes de formulações de revestimentos em geral.

Capítulo 2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é o de estudar aspectos da polimerização em emulsão para látex que serão utilizados na aplicação em tintas imobiliárias. Iniciando pela compreensão do processo utilizado, das matérias primas e suas características e principalmente na relação existente entre as emulsões e as propriedades associadas a elas nas formulações de tintas imobiliárias de alto desempenho.

Iniciaremos por mencionar vários conceitos existentes na área de polimerização em emulsão com relação aos surfactantes, suas características e seus benefícios durante o processo e seu comportamento com os diferentes tipos de monômeros solúveis e insolúveis.

Estudaremos a utilização destas emulsões em tintas imobiliárias e as propriedades obtidas no preparo das formulações assim como na aplicação final como revestimento. Discutiremos os resultados e mostraremos como um surfactante pode influir benéficamente ou não desde o início do processo.

Em especial o objetivo principal deste trabalho é o de demonstrar uma nova opção na substituição de surfactantes do tipo alquil fenol etoxilado sulfatado, em especial o nonil fenol etoxilado sulfatado de 9 unidades de etoxilação. O motivo pelo qual se deseja a substituição deste tipo de surfactante se deve a sua estrutura pois possui grupos fenol presentes o que o impede de degradar-se rapidamente. A Cytec inventou os surfactantes do tipo sulfosuccinato. Neste momento desenvolveu um novo sulfosuccinato biodegradável como opção específica para substituir os APEs como são determinados os alquil fenol. Então, será demonstrado se é viável em termos comparativos de propriedades obtidas no látex e na aplicação de tinta imobiliária. O nonil fenol etoxilado sulfatado de 9 unidades de etoxilação tem sido utilizado desde longo tempo pelas indústrias de emulsões devido a suas vantagens e benefícios obtidos na aplicação em tintas imobiliárias. Por esta razão, é necessária uma demonstração clara através de resultados consistentes de que tal substituição seja possível pelo menos com o mesmo desempenho.

Os resultados dos testes serão mostrados em figuras e tabelas, comparando as diferenças entre os surfactantes tipo sulfosuccinato e o nonil fenol etoxilado sulfatado com 9 unidades de etoxilação, cujos comentários e observações que nos auxiliarão na conclusão relativa à substituição de um pelo outro.

Capítulo 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 INTRODUÇÃO

O processo utilizado para uma polimerização tem efeitos importantes no polímero final. Praticamente todos os tipos de polímeros podem ser produzidos com as mesmas matérias primas, o que se modifica justamente é o tipo de processo de polimerização. Hoje muito já se estudou academicamente e industrialmente estes vários tipos de processos e seus equipamentos. Os reatores são normalmente classificados como Batelada, Semi-Batelada (semi-contínuo) Contínuo e Tubular.

3.1.1 TIPOS DE REATORES E PROCESSOS (Lovell, P & El-Aasser, MS 1998¹)

3.1.2 REATOR POR BATELADA

O processo por batelada, em termos gerais, envolve a adição de todos os ingredientes no início do processo. Apenas uma pequena parte do iniciador dissolvido em água é separado para uma adição em uma etapa mais próxima do final do processo como um finalizador de reação. A agitação contínua tem como finalidade: manter, formar a emulsão e dissipar o calor gerado. Neste processo se podem variar: a temperatura de reação, o desenho do reator, o tipo e a velocidade de agitação.

Este processo foi muito utilizado para os estudos da cinética de polimerização e compreensão dos vários modelos teóricos. Como o período de nucleação em um processo por batelada é extremamente pequeno, podem ser observadas nitidamente as três etapas do gráfico da curva de conversão x tempo, típicos de uma polimerização em emulsão.

Nucleação da Partícula - Se o monômero, o iniciador, o surfactante e água são os reagentes do sistema, é possível que a nucleação da partícula e o crescimento do polímero ocorram simultaneamente por um período significativo do processo. Principalmente se o iniciador está em pequena quantidade e o surfactante em grande

¹ Lovell, P & El-Aasser, MS – “Emulsion Polymerization & Emulsion Polymers” Pennsylvania 1998.

quantidade. O período de nucleação em um processo por batelada é extremamente pequeno.

A nucleação de partículas é justamente o ponto mais importante e mais difícil de se repetir de um processo por batelada para outro. Uma alternativa para solucionar este impasse está no fato de eliminar a etapa de nucleação. Isto pode ser conseguido quando a técnica utilizada é o uso de "sementes" no início da polimerização. Se o número de partículas é suficientemente grande, então as sementes capturam os radicais livres na fase aquosa e todas as partículas primárias prosseguem com a polimerização. O surfactante também deve ser mantido em uma quantidade pequena suficiente para manter o equilíbrio coloidal. Esta técnica no uso de sementes na polimerização tem inúmeras vantagens, e é muito utilizada não somente no processo em batelada, mas também no processo contínuo ou semi-contínuo.

Apesar da restrição industrial devido a dificuldade de obtenção de polímeros idênticos este processo por batelada possibilita o estudo das reações durante a formação do polímero, nos ajuda a compreender todas as etapas envolvidas no processo em emulsão. É um processo utilizado para produção comercial quando o controle de composição monomérica, no caso de copolímeros, não gera grandes modificações de propriedades finais devido à distribuição aleatória dos monômeros na cadeia final do polímero.

3.1.3 REATOR SEMI-CONTÍNUO

Este processo ao contrário do primeiro é muito mais versátil por possibilitar a adição de qualquer matéria prima em qualquer etapa do processo de reação. Esta versatilidade é que permite sua ampla utilização industrial como é feita hoje em dia.

Neste processo é possível o controle na geração de calor, as propriedades e a morfologia do polímero final. Apesar de existirem diversas variações na maneira como o monômero é adicionado. As duas mais utilizados são:

1 - Adição dos Monômeros misturados. Enquanto no reator já estão toda a água, todo o surfactante e todo o iniciador, a mistura de monômeros é alimentada por uma bomba, cuja taxa de alimentação é controlada e pré determinada.

2 - Adição dos Monômeros emulsionados. Neste processo parte da água e do surfactante estão no reator. A polimerização é iniciada com 10% dos monômeros para a formação da semente e pequena parte do iniciador também é adicionado, desta forma se permite a formação de sementes. Quando se observa um equilíbrio exotérmico as sementes foram formadas e se inicia a alimentação da emulsão por uma bomba com taxa de alimentação controlada e pré determinada.

A diferença básica entre estes dois métodos é o tipo de alimentação. Com o uso da pré emulsão e formação da semente, buscamos um maior controle no tamanho e número de partículas. Com a pré emulsão os monômeros são alimentados de forma mais uniforme e os “forçamos” a distribuir mais uniformemente na cadeia polimérica.

3.1.4 REATOR CONTÍNUO

Os reatores contínuos foram desenvolvidos especificamente para o uso industrial. As matérias primas são armazenadas em alimentadores contínuos. O reator é uma linha com camisa de vidro, um agitador do tipo rosca ("impeller") e tubos verticais para a troca de calor.

Todos os componentes da formulação são alimentados ao mesmo tempo e o látex produzido tem ao redor de 55 a 65% de conversão. Os monômeros que não reagiram são removidos e recuperados. O controle de conversão é feito com controle da viscosidade. O ajuste da formulação é feito no último reator.

As vantagens são:

Produção em larga escala de forma econômica.

Produtos com qualidade de uniformidade e reprodutibilidade.

Total utilização da capacidade calorífica.

Menor índice de coágulos

Desvantagens são:

Menor flexibilidade em termos de operação e controle de características de produto.

Nos primeiros instantes de polimerização os produtos obtidos são fora de especificação.

As formulações desenvolvidas para processos por batelada ou semi-contínuos são de difícil adaptação.

3.1.5 REATOR TUBULAR

Existem basicamente dois tipos de reatores tubulares, que são:

1 - Reatores com serpentina para recirculação, no qual uma bomba auxilia a circulação da dispersão através de um tubo onde as matérias primas são introduzidas e outro tubo onde o látex final é removido. O material que circula através da bomba é re misturado. Se a taxa de circulação de alimentação e a taxa de efluentes são maiores, o tempo de residência se aproxima de um reator CSTR. Por esta razão, não é possível a produção de látex com tamanho de partícula estreito.

2 - Reatores tubulares simples que resultam em um tempo de residência maior.

As desvantagens dos reatores tubulares são: pouca flexibilidade em controlar a reação e as propriedades finais, principalmente se comparados com os semi contínuos. Não podem ser utilizados pontos múltiplos de alimentação ao longo do tubo, pois a ineficiência com relação à mistura ideal das matérias primas é enorme. Isto faz com que os reatores tubulares não sejam muito utilizados pela indústria, salvo se o processo for utilizado para a produção de homopolímeros.

3.2 PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO (Lovell, P & El-Aasser, MS & Odian, G New York 1981²)

Os processos de polimerização comercialmente utilizados são definidos pelo tipo de polímero e as aplicações dos mesmos. Basicamente os dois tipos existentes são classificados como homogêneos, que se dividem em processo em massa e em solução; e os heterogêneos, que se dividem em processo em suspensão, emulsão e dispersão. Outros processos são métodos derivados do processo em emulsão.

Os processos de polimerização do tipo homogêneo têm como inconveniente o difícil controle do calor de reação e o uso de solventes, muitas vezes inflamáveis. A falta de controle de temperatura acarreta alterações no polímero final, principalmente com relação ao peso molecular e a taxa de conversão dos monômeros. No caso do uso de solventes, além do alto custo para recuperá-los, a segurança é um cuidado necessário para que não ocorram incêndios, além da contaminação do meio ambiente.

Os sistemas heterogêneos foram ganhando espaço quando a prioridade estabelecida pela indústria foi a de segurança no controle de calor e prevenção de incêndios, menor poluição ambiental, redução no custo de produção e aumento na taxa de conversão ou produtividade. Os processos heterogêneos têm sido estudados e pesquisados na obtenção de polímeros específicos, visando à aplicação final. A seguir será feita uma breve descrição de cada processo e suas características.

3.2.1 POLIMERIZAÇÃO EM MASSA

Neste processo as matérias primas são: os monômeros, um iniciador e a aplicação de calor, luz ultravioleta ou radiação de alta frequência. A polimerização se processa somente com o iniciador formando radicais e promovendo a adição dos monômeros para a formação do polímero. Neste processo não há outros aditivos envolvidos no processo e por esta razão, o polímero final apresenta propriedades

² Lovell, P & El-Aasser, MS , "Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers" Pennsylvania 1998; Odian, G. - " Principles of Polymerization", A Wiley-Interscience, New York 1981

totalmente relacionadas aos monômeros utilizados. O tamanho da cadeia polimérica é alto e atinge seu máximo muito rapidamente, tornando o polímero altamente viscoso e de difícil agitação. Sua reatividade é diminuída por sua pouca mobilidade, e a taxa de conversão nunca é 100%, geralmente está ao redor de 40%. As matérias primas não polimerizadas são recuperadas, purificadas e retornam para uma nova reação. O calor gerado é de difícil dissipação, principalmente com o polímero apresentando alta viscosidade. Os polímeros obtidos por este processo, em geral, são altamente ramificados ou reticulados.

3.2.2 POLIMERIZAÇÃO EM SOLUÇÃO

Neste processo as matérias primas são: os monômeros, iniciadores, solventes e aplicação de calor, ultravioleta ou radiação de alta frequência. A diferença entre massa e solução é a adição de um solvente para melhorar a mobilidade das macromoléculas e com isto aumentar a taxa de conversão. O solvente ainda ajuda na dissipação do calor. A presença de solvente no sistema pode acarretar inconvenientes, tais como: alto custo, toxicidade e o risco de utilizar produtos inflamáveis. Outro ponto fraco desta tecnologia é o econômico, pois caso seja necessário separar o polímero do solvente, o processo é de alto custo. Existe vantagem se o polímero puder ser comercializado na forma de solução.

3.2.3 POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO

Neste processo as matérias primas são: os monômeros, iniciador solúvel no monômero, aplicação de calor, o solvente que neste caso é a água e um aditivo indispensável que são os surfactantes. Como neste processo o solvente é a água o custo, a transferência de calor e o item segurança ganham um atrativo em relação aos processos homogêneos.

Este tipo de polimerização é considerado muito similar ao processo em massa, sendo que ao invés de ocupar todo o volume do reator, cada pequena gota de monômero suspensa no meio aquoso, é considerado como um pequeno reator onde ocorre o crescimento do polímero diluído no monômero. Os surfactantes são extremamente

importantes para manter estas gotas em equilíbrio e suspensão no meio aquoso. Dependendo do tipo e estrutura dos surfactantes as partículas do polímero final apresentarão característica de maior ou menor afinidade com água. Para superar este tipo de comportamento o ideal é a escolha de monômeros não solúveis em água ou com baixa solubilidade em água.

O iniciador também deve ser insolúvel em água. Este fato é muito importante para assegurar que o crescimento do polímero ocorra somente dentro destas gotas de monômeros e não na fase aquosa. Isto acarreta uma característica típica de tamanho de partículas muito distintas e variadas.

Outra forma de manter as gotas suspensas no meio aquoso é o de manter uma agitação contínua e se ainda necessário usar protetores coloidais dissolvidos na fase aquosa.

3.2.3 POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO (Lovell, P & El-Aasser, Pennsylvania 1998, Odian, G New York 1981, Blackley, D C, New York 1975³)

Blackley definiu polimerização em emulsão como sendo um processo de polimerização por adição. Pelo termo adição podemos compreender que se trata de uma reação onde várias pequenas moléculas se tornam permanentemente combinadas formando uma cadeia longa de moléculas, com a característica de não eliminar nenhuma pequena molécula durante o processo. A composição do polímero final, portanto é exatamente igual aos monômeros que foram utilizados no início do processo com pequenas variações nos grupos terminais das cadeias.

Em princípio vários tipos de monômeros podem ser utilizados neste processo de polimerização por adição. O grupo mais importante compreende compostos contendo grupos de carbono que apresentam pelo menos uma instauração. É muito claro que a polimerização em adição via carbonos insaturados se processa pela reação das

³ Lovell, P & El-Aasser, MS , "Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers" Pennsylvania 1998; Odian, G. - " Principles of Polymerization", A Wiley-Interscience, New York 1981; Blackley, D C , "Emulsion Polymerization Theory & Practice", Applied Science Ltda, London, 1975

cadeias em três etapas bem distintas que são: iniciação dos centros ativos, a propagação destes centros ativos e o término destes centros ativos em grandes cadeias de moléculas.

Com estes conceitos básicos em mente é possível descrever a polimerização em emulsão como o processo de polimerização via adição no qual os centros ativos de propagação estão isolados um do outro. A forma pela qual este isolamento ocorre é definida como um confinamento chamado loci originário das micelas formadas originalmente pela presença de substâncias de tensão superficial diluídas em um meio que é o aquoso. Desta forma a definição de polimerização em emulsão segundo Blackley é a de um processo de polimerização por adição que se processa pelo mecanismo micelar, i.e. no qual as micelas formadas por agregados de surfactantes são como reatores individuais nos quais se processam simultaneamente várias reações de propagação independentes umas das outras. Deve ser salientado que esta definição não é absoluta, pois existem polimerizações em emulsão nos quais os polímeros produzidos não satisfazem este critério.

A polimerização em emulsão industrial em sua maioria é obtida pelo mecanismo micelar. Então o produto final obtido por este processo é conhecido como colóide que é definido como látex. Pelo termo látex definimos como sendo uma dispersão de substância polimérica estável em um meio aquoso.

A polimerização em emulsão utiliza como matérias primas, basicamente, as mesmas da polimerização em suspensão. A polimerização em emulsão é um sistema onde os monômeros estão dispersos no meio que em geral é o aquoso, e os monômeros podem ser insolúveis ou parcialmente solúveis no meio. Um agente tenso ativo gerador de micelas esta presente e diluído no meio. O iniciador é um tipo solúvel em água. O sistema permanece fluido durante todo o processo de reação. O calor é dissipado com muita facilidade. O polímero obtido está na forma de látex que é vantajoso se a aplicação possibilita o uso do mesmo tal qual obtido. Os polímeros obtidos podem apresentar massa molecular grande ou pequena dependendo da combinação e quantidade de monômeros utilizados. No caso de massa molecular muito

grande podem ser utilizados agentes transferidores de cadeia para controlar e diminuir a massa molecular e ajustá-lo conforme desejado.

A desvantagem deste sistema é a presença destes agentes de superfícies que são solúveis em água e permanecem na película final. Em algumas aplicações onde a resistência a água é importante isto passa a se um fator limitante no qual a escolha do surfactante deve ser bem avaliada.

3.2.3.1 CONSIDERAÇÕES IMPORTANTES DA EP

Ingredientes básicos: monômero, meio de dispersão, gerador de micela ou surfactante e iniciador solúvel no meio. Como os monômeros são solúveis ou parcialmente solúveis podemos dizer que existem duas fases: fase aquosa e fase monomérica. Com a presença do surfactante na fase aquosa então temos fase aquosa verdadeira ou fase micelar. Com isto podemos colocar algumas considerações importantes, tais como:

A taxa de conversão do monômero para polímero tende a aumentar com o aumento do volume da fase aquosa se a composição da fase aquosa permanecer constante; mas a taxa de conversão do monômero para polímero não depende muito da quantidade da fase monomérica.

A taxa de conversão do monômero para polímero depende da concentração do gerador de micela ou do surfactante na fase aquosa.

A taxa de conversão de monômero para polímero não será muito afetado somente pela presença de mais água na fase aquosa, levando-se em consideração que o volume de água não será demasiadamente grande.

A taxa de conversão do monômero para polímero depende da concentração do iniciador, apesar de ser solúvel em água e estar exclusivamente solubilizado na fase aquosa

As partículas do látex produzido pela polimerização em emulsão são geralmente no mínimo de magnitude menor do que o tamanho da gota original do monômero disperso.

A energia livre de superfície da fase aquosa sofre um aumento em certo estágio da reação.

3.2.3.2 A NATUREZA DA MICELA (Blackley, D C, London, 1975⁴)

A primeira evidência da formação de micelas foi observada no estudo das propriedades de várias soluções diluídas dos surfactantes com diferentes concentrações. Em especial a mais evidente foi a energia livre na interface água-ar mostrada na figura 1. À medida que o surfactante é adicionado a energia livre diminui linearmente com a concentração. No entanto, rapidamente ocorre uma situação de equilíbrio de energia livre e na qual nem uma gota a mais de surfactante a modifica, se tornando independente da concentração do surfactante.

A razão para isto é devido ao fato da molécula do surfactante apresentar duas regiões distintas que são: polar que apresenta afinidade com a água e outra apolar que não apresenta afinidade com a água, também definidos como hidrofílica e hidrofóbica. No momento que os surfactantes são adicionados na fase aquosa por uma perda de entalpia ou por um ganho de entropia a parte hidrofóbica é expulsa da fase aquosa e a consequência desta dualidade faz com que a molécula seja adsorvida na interface água-ar. A parte hidrofóbica fica orientada para o ar enquanto a parte hidrofílica fica orientada para a água. A curva descendente mostrada na figura 10 da curva energia livre versus concentração de surfactante é interpretada como o preenchimento da interface água-ar com moléculas de surfactante adsorvidas. No entanto, quando uma quantidade suficiente de soluto foi adicionada na superfície saturada não pode mais existir a redução da energia livre. Para que o sistema se estabilize após a saturação da interface água-ar um novo mecanismo se torna operativo onde os grupos hidrofóbicos do soluto podem ser removidos para a fase aquosa. A formação de micela foi postulado como este novo mecanismo.

⁴ **Blackley, D C** , "Emulsion Polymerization Theory & Practice", Applied Science Ltda, London, 1975

A concentração correspondente ao ponto de interseção é comumente chamado de Concentração Micelar Crítica, mostrado na figura 2. A implicação deste nome é que não há micelas presentes antes desta concentração e que a formação de micelas começa somente quando esta concentração de surfactante está presente. Em alguns casos dependendo da estrutura do surfactante pode ocorrer de um número muito pequeno de micelas anterior a CMC que ocorre em concentrações muito estreitas. A concentração abaixo da CMC é considerada apenas como mono moléculas de surfactante dissolvidas e adsorvidos na fase água/ar. Enquanto para valores acima da CMC o surfactante será considerado presente em três formas: surfactante adsorvido, surfactante em micelas e surfactante monomérico dissolvido. Existe um fenômeno associado ao surfactante que é a habilidade de absorver pequenas quantidades de substância apolar. Este fenômeno é chamado de solubilização. Ocorre que, o soluto passa pelo interior da parte hidrofóbica da micela em um processo de entropia que ocorre quando dois líquidos apolares são misturados. Este fato é muito importante para a polimerização em emulsão.

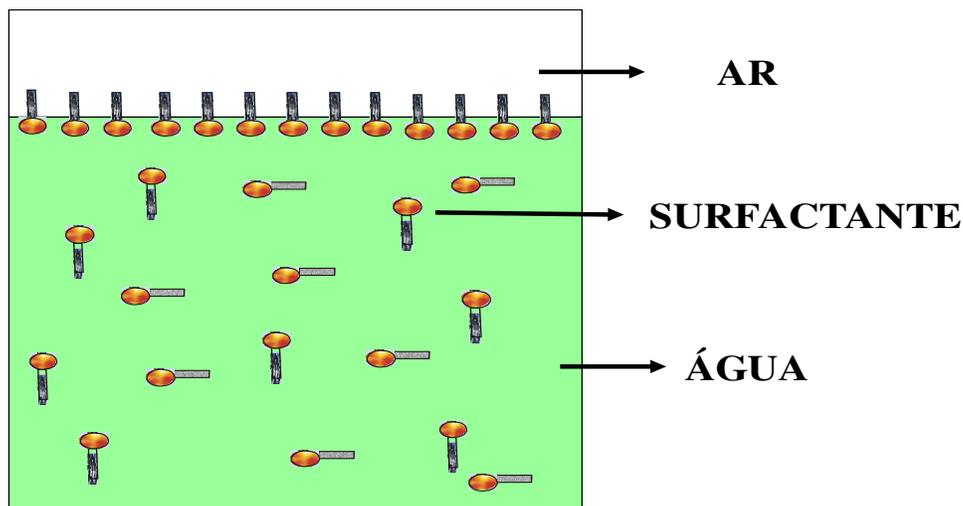


Figura 1 – Baixa concentração de surfactante em água

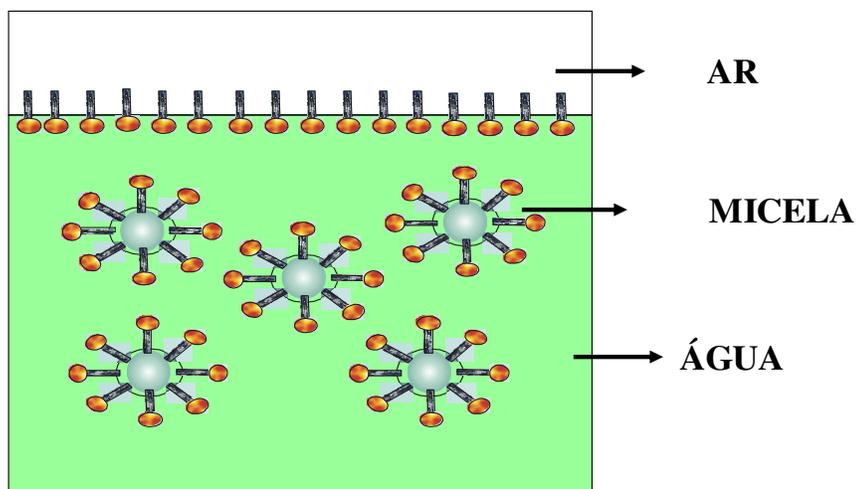


Figura 2 – Alta concentração de surfactante em água.

3.2.3.3 POLIMERIZAÇÃO EM DISPERSÃO (Lovell, P & El-Aasser, MS, Odian, G.- New York 1981⁵)

Este processo é iniciado com a adição do monômero, um iniciador do tipo inorgânico; um solvente orgânico, no qual o polímero formado é insolúvel e tem mobilidade; o estabilizador polimérico que estabilizará do ponto de vista coloidal o polímero, e um agente de cadeia que controlará o aumento do peso molecular do polímero. Depois desta etapa é que a água é adicionada. A fase contínua se compõe de solventes nos quais o monômero é solúvel, mas o polímero é insolúvel.

O polímero formado na fase contínua, é precipitado em uma nova fase de partículas, é estabilizado pelo surfactante, enquanto a polimerização continua: tanto o processo contínuo quanto a fase dispersa são orgânicos. Pequenas partículas são formadas pela agregação de cadeias de polímeros em crescimento que estão precipitando advindos da fase contínua. A coalescência destas partículas precursoras consigo mesmas e com os seus agregados resulta na formação de partículas estabilizadas coloidalmente.

⁵ Lovell, P & El-Aasser, MS, "Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers"- Pennsylvania 1998; Odian, G. - "Principles of Polymerization", A Wiley-Interscience, New York 1981

3.2.5 POLIMERIZAÇÃO DE MICROEMULSÃO (Gilbert, B – Sidney 1995⁶)

Este processo utiliza a água, monômero, surfactante, um co-monômero e um iniciador solúvel em água. A micro emulsão é formada com gotas extremamente pequenas, maiores que uma micela, mas com gotas de monômeros muito menores do que as normalmente encontradas em emulsão; a micro emulsão é usualmente transparente. O iniciador solúvel em água é adicionado e o polímero se forma dentro das gotas da micro emulsão: o foco de polimerização são as gotas existentes. O mecanismo da polimerização de micro emulsão tem sido discutidos por um número enorme de autores. As partículas resultantes são muito pequenas e em geral contém somente poucas cadeias poliméricas. Estas são distintas das partículas formadas em uma polimerização em emulsão, que contém um número enorme de cadeias poliméricas.

3.2.6 POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO INVERSA

Este processo usa como fase contínua um solvente orgânico, surfactantes, iniciador solúvel em água ou no monômero, e monômeros solúveis em água, como por exemplo, a acrilamida. Neste processo, muito mais que nos outros, os surfactantes tem um papel de extrema importância, pois eles é que governarão todo o processo de formação do polímero final. São utilizados surfactantes que adsorvem nas primeiras cadeias de polímero que se formam mantendo-as em equilíbrio. As gotas contêm água e monômero, e o loci de polimerização é usualmente uma gota pré existente. Este surfactante ainda deve no momento em que o polímero apresenta um tamanho ideal inverter a polimerização, ou seja, o meio aquoso passa a ser a fase no interior das partículas onde o polímero então formado está dissolvido, e a fase orgânica passa a ser o meio onde estas partículas estão dispersas.

⁶ **R.G.Gilbert**, "A Mechanistic Approach" – Academic Press – Sidney 1995

3.2.7 POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO

Este processo é um intermediário entre a micro emulsão e a emulsão padrão. Os componentes são: monômeros, água, surfactante e um co-surfactante. O co-surfactante escolhido possibilita a formação de gotas de emulsão bem pequenas no início da polimerização, mas não termodinamicamente estáveis. Se as condições forem escolhidas adequadamente, todas as partículas formadas receberão a entrada de um radical de uma gota de mini emulsão pré existente, que é posteriormente o local da polimerização. A polimerização por mini emulsão oferece vantagens técnicas sobre as emulsões convencionais em condições especiais.

A tabela abaixo mostra as vantagens e desvantagens entre os processos de polimerização:

Tabela 1 - Vantagens & Desvantagens dos Processos de Polimerização
(Harkins,WD New York 1947⁷)

Homogêneo	Vantagens	Desvantagens
Massa	Polímero mais puro possível. Conveniente para placas. Maior volume por volume de reator. Alta taxa de reatividade Alta massa molar.	Dificuldade no controle de calor e reatividade. Dificuldade na remoção de monômeros residuais.
Solução	Mais fácil controle do calor e temperatura. O produto em solução pode ser aplicado diretamente.	Reatividade mais controlada Mais baixa massa molar. Solventes inflamáveis e tóxicos Custo elevado para separar e recuperar o solvente.
Heterogêneo		
Suspensão	Fácil controle do calor e temperatura. Polímero granular de fácil manuseio.	Contaminação pelo estabilizador. Agitação contínua necessária. Lavagem e secagem requeridas.
Emulsão	Fácil controle do calor e temperatura. Alta taxa de conversão Alta massa molar Látex pode ser utilizado diretamente.	Difícil obtenção de polímero puro. Difícil recuperação do polímero sólido.

Observação: os processos de polimerização de micro emulsão, mini emulsão e emulsão inversa são variações do processo em emulsão então apresentam as mesmas vantagens e limitações do mesmo quanto a sua obtenção.

⁷ Harkins, WD “A general Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization”- J.Am. Chem. Soc. New York 1947.

Tabela 2 – Dados comparativos entre os vários processos heterogêneos
(Gilbert, RG, Sidney 1995⁸)

Tipo	Tamanho da Partícula	Tamanho da Gota	Iniciador	Fase Contínua	Fase Discreta (partículas)
Emulsão	50-300 nm	1-10 um	Solúvel em água	água	Monômero + polímero dissolvido nas partículas
Precipitação	50-300 nm	-	Solúvel em água	água	Igual a emulsão normal, mas o monômero não dissolve o polímero
Suspensão	> 1 um	1-10 um	Solúvel em óleo	água	monômero + polímero dissolvido nas gotas existentes
Dispersão	> 1 um	-	Solúvel em óleo	orgânico	Monômero + polímero dissolvidas nas gotas
Micro emulsão	10-30 nm	~10 nm	Solúvel em água	água	Monômero + co-surfactante + polímero formado
Inversa	102-103 nm	1-10um	Solúvel em Água ou óleo	orgânico	Monômero + água + polímero formado
Mini emulso	30-100 nm	~30 nm	Solúvel em água	água	Monômero + co-surfactante + polímero formado

⁸ Gilbert, RG, “A Mechanistic Approach”, Academic Press Sidney 1995

3.3 MECANISMO E CINÉTICA (Blakley, DC – London 1975⁹)

3.3.1 INTRODUÇÃO

A polimerização em emulsão é um tipo especial de polimerização via radical livre e, por esta razão, seu mecanismo e cinética foi estudada por muitos colaboradores antes de chegar a publicação de Smith –Ewart em 1948. Apesar de várias tentativas somente depois desta publicação é que realmente foi possível lidar com os problemas usando modelos que hoje são vistos como mecanismos.

A teoria precursora a de Smith-Ewart foi a teoria de Harkins. Esta teoria de Harkins estabeleceu um modelo de mecanismo de reação. Smith-Ewart a utilizaram como base para desenvolver cálculos referentes as taxas de reatividade nas quais as reações de polimerização em emulsão ocorrem. A partir daí também foi possível prever fatores que podem alterar a taxa de reatividade.

3.3.2 MODELO DE HARKINS

Harkins descreveu a mais importante teoria qualitativa da polimerização em emulsão. Uma breve descrição desta teoria foi publicada em 1945 e 1946. A teoria foi largamente desenvolvida em duas longas publicações em 1947 e 1950.

O essencial da teoria de Harkins é a seguinte:

A principal função das gotas de monômero é a manter-se como um reservatório de monômero, no qual as moléculas de monômero por difusão na fase aquosa migram para as micelas formadas pelo surfactante ou para as partículas do látex contendo polímero em crescimento.

Existem dois loci principais de polimerização. O loci principal para a iniciação da nucleação da partícula é a micela onde esta uma quantidade extremamente pequena de monômero solubilizado. O loci principal para a formação do polímero é a partícula onde está o polímero em crescimento. O núcleo da partícula do polímero é a formação

⁹ **Blackley, D C** , "Emulsion Polymerization Theory & Practice", Applied Science Ltda, London, 1975

do mesmo pela polimerização do monômero contido dentro da micela. A partícula de polímero então tende a adsorver monômeros que migram das gotas de monômero ou estão na fase aquosa pois o monômero contido na partícula foi consumido durante a reação de polimerização. A polimerização continua conforme o monômero é adsorvido, durante todo o tempo, o monômero-polímero cresce em tamanho e logo excede o tamanho micelar 'core' do que foi derivado.

Pequeno número de partículas podem ser iniciadas na fase aquosa por monômeros solúveis em água. Este loci é considerado como o responsável pela formação de quase todos os núcleos de partículas de polímero quando o monômero é solúvel em água. Mas se torna menor, e quase insignificante com o aumento de micelas formadas pelo surfactante presente no sistema. A quantidade de polimerização nas gotas de monômero é considerada como sendo insignificante quando comparada ao todo.

O crescimento da partícula monômero-polímero gera um aumento da área de superfície. Por esta razão tende a adsorver surfactante presente na fase aquosa e tende a gerar uma dissociação de micelas nas quais existam presença de monômeros mas que não tenham iniciado a polimerização. Então, o surfactante micelar tende continuamente a trocar entre adsorvido na partícula monômero-polímero e a fase aquosa enquanto a polimerização ocorre. Embora Harkins descreva uma perfeita distinção entre as duas, de um lado, micelas na qual a polimerização pode estar iniciando e de outro a partícula de polímeros inchada de monômero com surfactantes adsorvido, está claro que não é possível uma distinção exata. De fato, a teoria parece mostrar uma transição contínua de micela, contendo monômero não iniciado, até as partículas de látex final que, se a reação ocorreu completamente, contém monômero não reagido. O minuto em que o polímero-monômero é nucleado que foi formado nos primeiros estágios da reação são considerados partículas de látex latentes.

Contínua adsorção de surfactante micelar nas partículas de polímero-monômero em crescimento eventualmente gera o desaparecimento do surfactante micelar como tal. Este estágio é alcançado no início da reação (e.g. entre 10% e 20% da conversão).

Inchamento das partículas polímero-monômero pelo monômero eventualmente gera o desaparecimento das gotas de monômero como fase separada. Isto acontece após o surfactante micelar desaparecer, e como consequência o sistema agora só contém partículas de polímero inchadas com monômero.

Apesar de não ter sido explicitamente declarado (Harkins estava interessado no estudo do surfactante na polimerização em emulsão), é assumido que a iniciação primária dos centros ativos de polimerização ocorrem na fase aquosa. A mais razoável visão é a de que os centros são gerados na fase aquosa, e depois passam a micelas e partículas de polímero-monômero em crescimento pelo processo de difusão aleatória.

As principais características da teoria de Harkins podem ser observadas nas figuras 3 a 6. As figuras separadas relatam diversos estágios do sistema em reação do antes da iniciação até a conversão completa. A figura 3 mostra o gráfico dos três principais estágios que ocorrem durante a polimerização em emulsão. A figura 4 mostra o antes da iniciação ou seja o Intervalo I. A maior parte do surfactante está presentes principalmente nas micelas formadas; outra parte encontra-se adsorvidas nas gotas de monômero, e uma pequena quantidade dissolvida na fase aquosa. A energia livre de superfície na interface da fase aquoso-ar é baixa devido a presença de surfactantes. As gotas de monômeros tendem a coalescer caso não exista uma agitação constante. Na figura 5 é mostrado o sistema no estágio inicial de reação. Harkins propôs que radicais livres formados na fase aquosa, por difusão, entram nas micelas inchadas de monômeros e iniciam a polimerização e, então, a partícula é nucleada. A difusão de radicais solúveis em água não são consideradas significativas por duas razões: primeiro, a maioria dos surfactantes e, portanto a área interfacial está em número pequeno na micela; segundo, o produto final está comprimido em partículas de sub micron que são muito mais numerosas e consideravelmente menores do que as gotas de monômero inicial. Esta área superficial da micela cresce devido ao monômero que migra das gotas por difusão através da fase aquosa e mantém as partículas inchadas de monômero. Este ponto constitui o fim do período de nucleação ou Intervalo I e, em processos por batelada, isto ocorrerá em conversões ao redor de 2 a 10%.

Na figura 3 a 6 vemos o Intervalo I, Intervalo II e o Intervalo III descritos pela teoria de Harkins.

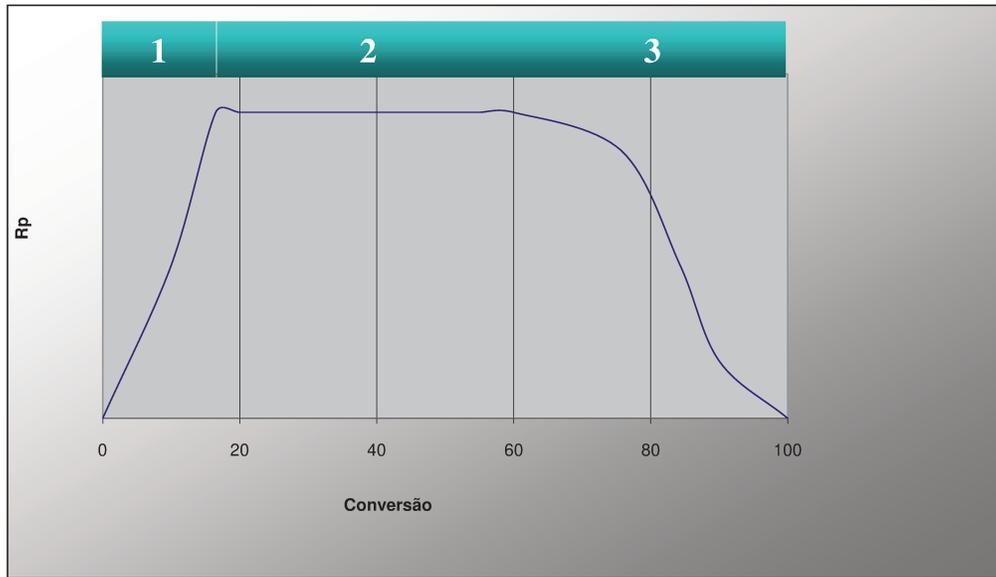


Figura 3 – Gráfico dos Intervalos segundo Harkins

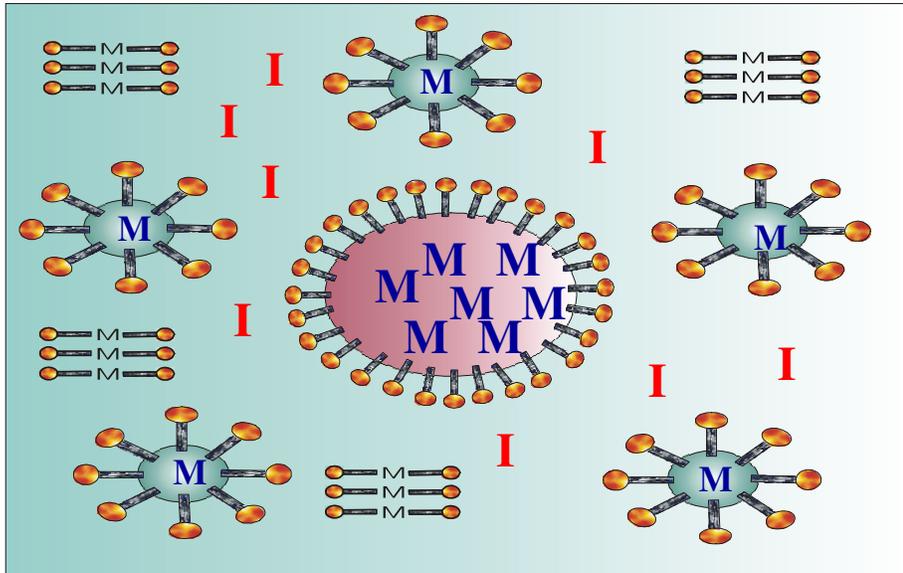


Figura 4 - – Teoria de Harkins – Intervalo I

- ✓ Monômeros presentes nas gotas & nas micelas
- ✓ Pequenas quantidades solubilizadas na fase aquosa
- ✓ Área superficial das micelas muito maior que a das gotas
- ✓ Radicais Livres formados migram para dentro das micelas
- ✓ Início da polimerização (Intervalo I)

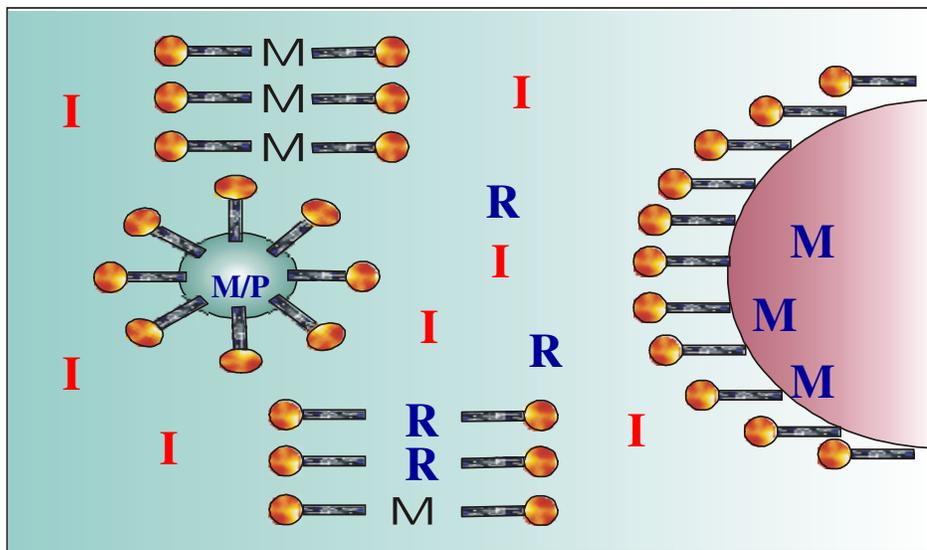


Figura 5 – Teoria de Harkins – Intervalo II

- ✓ Monômeros presentes nas gotas & nas partículas
- ✓ Pequenas quantidades solubilizadas na fase aquosa
- ✓ Estabilização de Radicais Poliméricos por surfactantes
- ✓ Partículas alimentadas pelas gotas de Monômeros (Intervalo II)

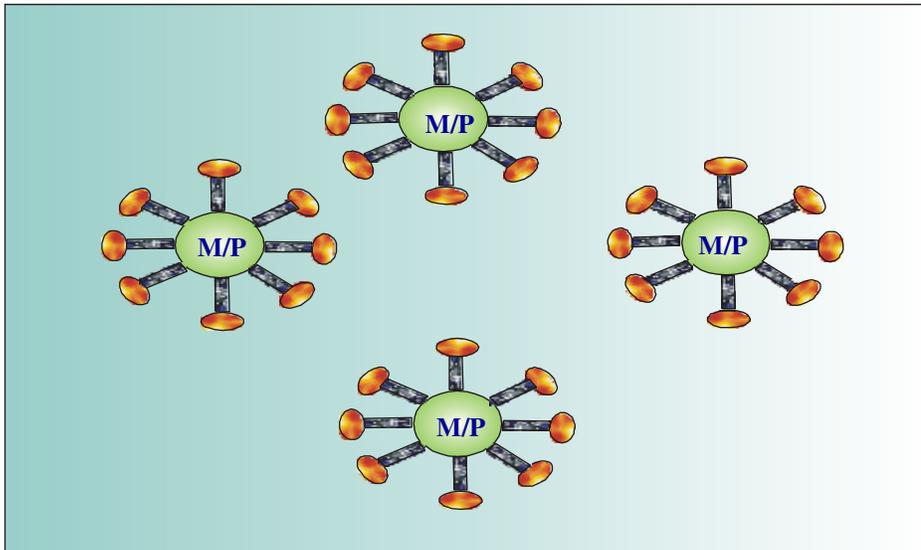


Figura 6 – Teoria de Harkins – Intervalo III

- ✓ **Número de partículas permanece constante**
- ✓ **Monômero restante dissolvido nas partículas e finalizam a polimerização**
- ✓ **Gotas de Monômero desaparecem (Intervalo III)**

3.3.3 OS TRÊS INTERVALOS DA POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO (Gilbert, RG Sidney 1995¹⁰)

As gotas de monômeros atuam como reservatórios de monômeros (essencialmente devido a sua área total ser muito menor que a das partículas). As partículas do látex estão embebidas de monômeros que estão reagindo e com isto mais monômero é transferido das gotas por difusão para as partículas onde o polímero está em crescimento. Por esta razão eventualmente as gotas de monômeros devem ficar escassas e neste ponto tendem a desaparecer. Esta é a descrição do Intervalo III. Neste estágio o monômero ainda estará dentro das partículas, (e em muito menor quantidade na fase aquosa termodinamicamente em equilíbrio), então, o processo de polimerização continuará mesmo sem a presença das gotas de monômeros. É conveniente dividir a polimerização em emulsão em três estágios ou Intervalos como mostra a tabela abaixo:

¹⁰ **Gilbert, RG**, “A Mechanistic Approach”- Academic Press – Sidney 1995

Tabela 3 – Intervalos segundo Teoria de Harkins

Intervalo	% típica de conversão	Micelas	Gotas de Monômero	Número de partícula	Tamanho de partícula	Comentário
I	0-10	Presente	Presente	Aumenta	Aumenta	Período de nucleação
II	10-40	Ausente	Presente	Constante	Aumenta	Cp constante
III	40-100	Ausente	Ausente	Constante	Constante	Cp constante

Intervalo I – período rápido e transitório onde ocorre o início da polimerização. É caracterizado pelo aumento da taxa de reação primária devido a nucleação das partículas.

Intervalo II – este intervalo inicia quando a nucleação das partículas acaba. Todas as três fases estão presentes: fase aquosa, partículas de látex e gotas de monômero. As partículas presentes no látex se mantêm praticamente constantes, a taxa de monômero/polímero em equilíbrio devido a energia livre de mistura (o polímero se torna infinitamente diluído no monômero) e os efeitos da energia de superfície (limita o contato entre as partículas de látex inchadas e a fase contínua). Para manter a taxa de monômero/polímero constante (ou equivalente e aproximadamente constante) com as partículas de látex, o monômero migra das gotas de emulsão, através da fase aquosa, para dentro das partículas de látex. Estas partículas são constantemente realimentadas com o monômero durante o período de polimerização. Portanto Cp e Nc não mudam

durante o Intervalo II e conseqüentemente este Intervalo é associado com a taxa de constante de reação.

Intervalo III – este é o estágio final da reação. Conforme a polimerização se processa e o monômero é consumido, as gotas de monômero se tornam esgotadas e desaparecem. O Intervalo dois termina e se inicia o Intervalo III. Então, somente existem partículas de látex e fase aquosa neste período, com a maioria do monômero remanescente confinado nas partículas de látex, apesar de uma pequena quantidade (dependendo da solubilidade do monômero na fase aquosa) está dissolvida na fase continua. Conforme a polimerização se processa a concentração de monômeros nas partículas de látex diminuirá com o tempo, e esta é uma razão pela qual a característica deste estágio é a mudança de taxa da reação.

A segregação de radicais livres nas partículas de polímero inchadas de monômero nos fornece a seguinte equação, que é diferente da equação de sistemas homogêneos ou do processo via suspensão.

$$R_p = k_p [M]_p \{nN/NA\} + k_{p,w} [M]_w [R \bullet]_w$$

Nesta equação R_p é dado em unidades de moles de monômero polimerizado por unidade de tempo por volume de fase continua. k_p são as constantes de reação dos monômeros de mesma espécie e com espécies distintas presentes no processo. $[M]_p$ é a quantidade de monômero insolúvel presente nas partículas de polímeros em crescimento e, $[M]_w$ é a quantidade de monômeros solúveis em água e presentes na fase aquosa.

O primeiro termo da equação acima inclui uma maneira distinta de expressar a concentração de radicais livres nas partículas inchadas de monômero. $[R \bullet] = \{nN/NA\}$, onde n é o número médio de radicais livres por partícula, N é o número de partículas por unidade de volume na fase aquosa, e N_A é o número de Avogrado.

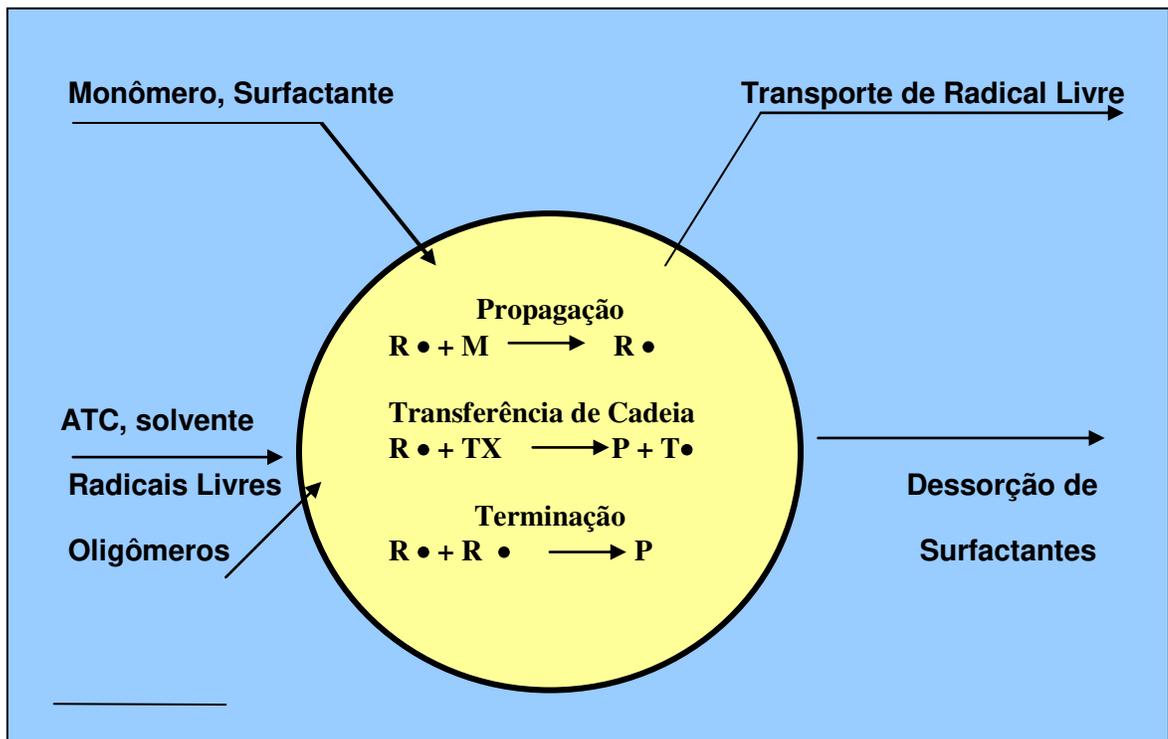


Figura 7 – Modelo Mecânico de Harkins para uma Partícula

3.3.4 PONTOS IMPORTANTES DA TEORIA DE HARKINS (Blackley, DC, London 1975¹¹)

- ✓ A função principal das gotas de monômeros é a de atuar como reservatório de monômero para alimentar as partículas em crescimento.
- ✓ O centro ativo está na partícula onde o polímero está em crescimento embebido no monômero.
- ✓ Uma pequena porcentagem da polimerização pode ocorrer na fase aquosa.
- ✓ O crescimento do polímero presente na partícula solubilizado no monômero está diretamente relacionado com o aumento do tamanho da área.
- ✓ A adsorção contínua do surfactante das micelas para as partículas em crescimento gera o desaparecimento do emulsificante na forma de micela.
- ✓ A contínua difusão do monômero das gotas para as partículas em crescimento gera o desaparecimento das gotas.

¹¹ Blackley, DC, Emulsion Polymerization Theory & Practice”, Applied Science Ltda, London 1975

3.3.5 O SURFACTANTE E A POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO (Blackley,DC London 1975, Cytec brochure, El Aasser,M Pennsylvania 1998¹²)

Os surfactantes são denominados agentes de superfície ou Agentes de Tensão Superficial, pois atuam diretamente entre superfícies ou interfaces de produtos líquido/sólido, ou líquido/líquido ou líquido/gás. Por definição, estas substâncias agem quando adsorvidos nestas superfícies ou interfaces alterando o grau de energia livre das mesmas. A Tensão Superficial é a medida de energia livre interna destes sistemas e seu comportamento em contato com uma interface ou superfície.

No caso da polimerização em emulsão, os surfactantes são substâncias que ajudam na emulsificação dos monômeros, e estabilizam as partículas de látex em crescimento como também estabilizam as partículas de látex no final do processo.

Os fatores que afetam a formação de micelas são: a) a concentração na qual ocorre o aparecimento de um número considerável de micelas, o tão mencionado CMC (concentração micelar crítica) e b) o tamanho das micelas formadas. O tamanho da micela é chamado de 'número de agregado' que significa uma média de moléculas monoméricas do surfactante que estão presentes na micela. Também existe a carga da micela que está relacionada com a carga do surfactante dando uma característica de carga eletrônica. O equilíbrio é encontrado com um contra íon adsorvido na superfície da partícula no ajuste de pH feito posteriormente.

Os dois fatores para as características acima citadas são: a) a estrutura química do surfactante e b) a concentração de eletrólitos na fase aquosa.

¹² **Blackley, D C** , "Emulsion Polymerization Theory & Practice", Applied Science Ltda, London, 1975 ; **Cytec**, " Aerosol Surfactant for EP"; **El Aasser, M.** , "The Role of Surfactants in Emulsion Polymerization" - "Advances in Emulsion Polymerization and Latex Technology" - Short course from Emulsion Institute - Lehigh University - Bethlehem – Pennsylvania 1998.

3.3.5.1 INFLUÊNCIA DO SURFACTANTE NA POLIMERIZAÇÃO (Blackley,DC London 1975, Cytec brochure, El Aasser,M Pennsylvania 1998¹³)

Na polimerização em emulsão os surfactantes são responsáveis por:

- ✓ Estabilizar as gotas de monômeros.
- ✓ Formar micelas.
- ✓ Determinar o mecanismo de nucleação de partículas.
- ✓ Determinar o número de partículas nucleadas e a taxa de crescimento,
- ✓ Controlar a distribuição de tamanho de partícula.
- ✓ Estabilizar as partículas de látex formadas tanto quanto as partículas que continuam em crescimento durante a polimerização.

Além da CMC, e outro fator muito importante para este fenômeno é a temperatura.

3.4 ESTRUTURA DOS SURFACTANTES

O surfactante tem uma estrutura molecular muito característica. Sua estrutura apresenta dois grupos bem definidos. Um grupo apresenta afinidade com a água, por isto denominado como lipofóbico ou hidrofílico; e outro grupo apresenta afinidade com orgânicos, sendo denominado lipofílico ou hidrofóbico, como mostra a figura abaixo.

¹³ **Blackley, D C** , "Emulsion Polymerization Theory & Practice", Applied Science Ltda, London, 1975 ; **Cytec**, " Aerosol Surfactant for EP"; **El Aasser, M.** , "The Role of Surfactants in Emulsion Polymerization" - "Advances in Emulsion Polymerization and Latex Technology" - Short course from Emulsion Institute - Lehigh University - Bethlehem – Pennsylvania 1998.

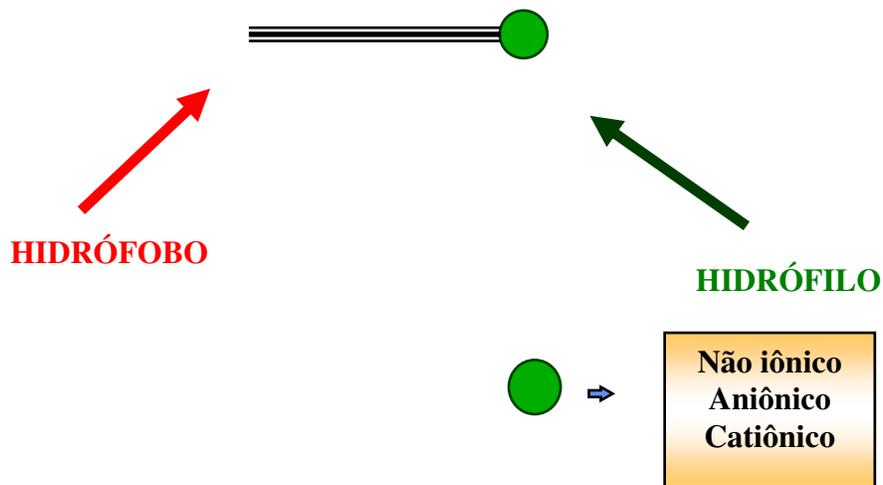


Figura 8 – Estrutura dos surfactantes

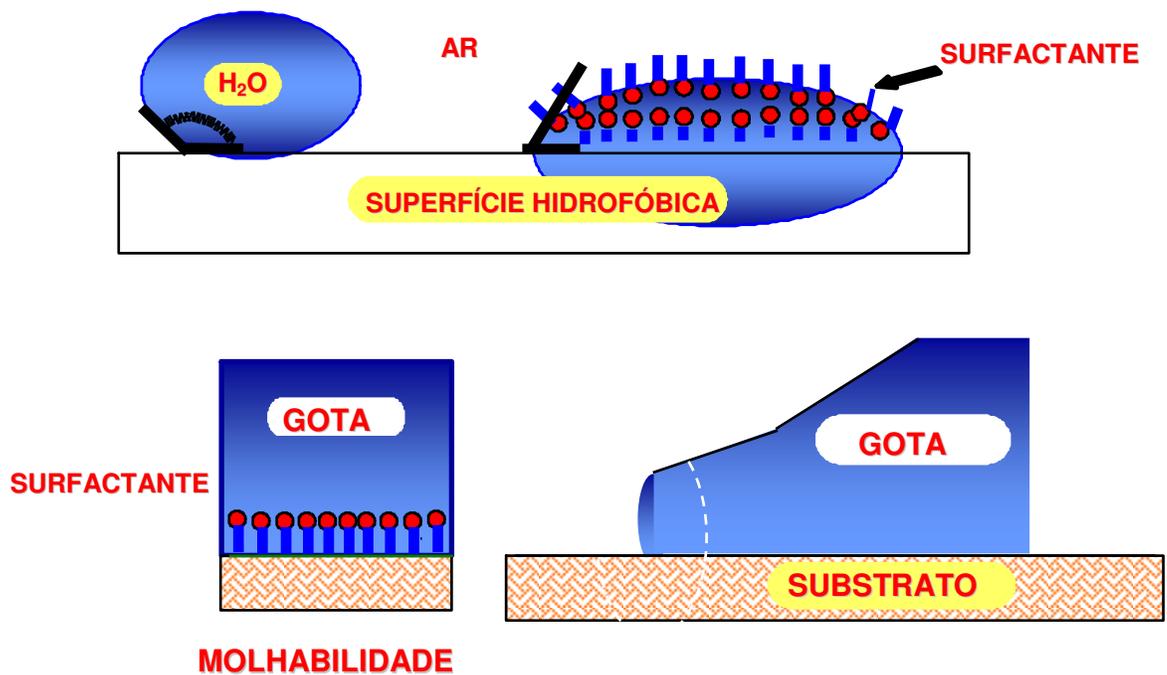


Figura 9 – Comportamento da tensão superficial – efeito no sistema com a presença de um surfactante.

3.4.1 OS SURFACTANTES E A FORMAÇÃO DE MICELA (Blackley,DC London 1975, Cytec brochure, El Aasser,M Pennsylvania 1998¹⁴)

Quando a concentração de surfactante excede a CMC, esse excesso de moléculas de surfactante se agregam e formam pequenos colóides chamados de micelas. A transformação de uma solução em estado coloidal com o excesso de surfactante ocorre para minimizar a energia livre da solução (calor é liberado) e é acompanhado por uma diminuição precisa da tensão superficial da solução. Na polimerização em emulsão a concentração de surfactante em geral está acima da CMC. Em ordem de magnitude a grande massa de surfactante está na micela. A forma da micela depende da estrutura do surfactante. Cada micela contém ao seu redor de 50 a 150 moléculas de surfactante. Quando são utilizadas grandes quantidades de surfactante o tamanho das micelas diminuem mas crescem em número e a área superficial aumenta.

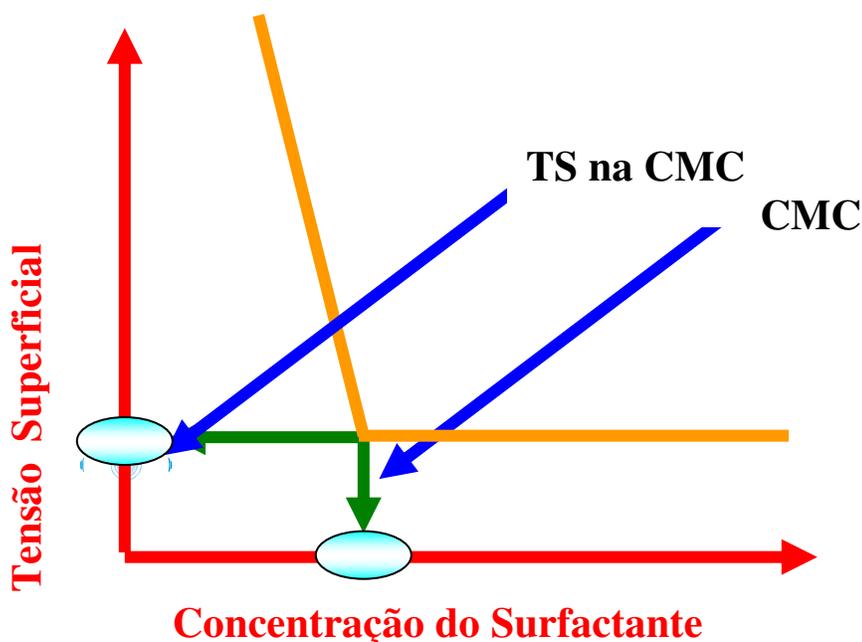


Figura 10 – Tensão Superficial X Concentração do surfactante.

¹⁴ **Blackley, D C** , "Emulsion Polymerization Theory & Practice", Applied Science Ltda, London, 1975 ; **Cytec** , " Aerosol Surfactant for EP"; **El Aasser, M.** , "The Role of Surfactants in Emulsion Polymerization" - "Advances in Emulsion Polymerization and Latex Technology" - Short course from Emulsion Institute - Lehigh University - Bethlehem – Pennsylvania 1998.

3.4.2 SELEÇÃO DE SURFACTANTES (Blackley,DC London 1975, Cytec brochure, El Aasser,M Pennsylvania 1998¹⁵)

Como já foi mencionado os surfactantes são aditivos que determinam o tamanho e o número de partículas formadas durante a polimerização em emulsão. Em geral, são tipicamente usadas na faixa 1-5% do peso do monômero (baixa concentração para o tipo aniônico e alta concentração para os não iônico).

Há cinco tipos básicos de estrutura de surfactantes: aniônicos, não iônicos, catiônicos, anfóteros e reativos. Os aniônicos e os não iônicos são os mais utilizados para polimerização em emulsão, devido a sua alta compatibilidade com as cargas negativas das partículas de látex. Em muitos casos, também são utilizadas misturas de surfactantes de forma sinérgica para controlar o tamanho das partículas e para proporcionar estabilidade coloidal eletrolítica das partículas de látex ao cisalhamento mecânico e mudanças bruscas de temperaturas.

O HLB (balanço hidrofílico-lipofílico) é uma boa aproximação para a seleção dos surfactantes.

No entanto, Rose apontou que o método do HLB para a seleção de surfactantes é útil como um guia básico, pois não indica a eficiência do surfactante ou sua eficácia na estabilização da emulsão.

¹⁵ **Blackley, D C** , "Emulsion Polymerization Theory & Practice", Applied Science Ltda, London, 1975 ; **Cytec**, “ **Aerosol Surfactant for EP**”; **El Aasser, M.** , "The Role of Surfactants in Emulsion Polymerization" - "Advances in Emulsion Polymerization and Latex Technology" - Short course from Emulsion Institute - Lehigh University - Bethlehem – Pennsylvania 1998.

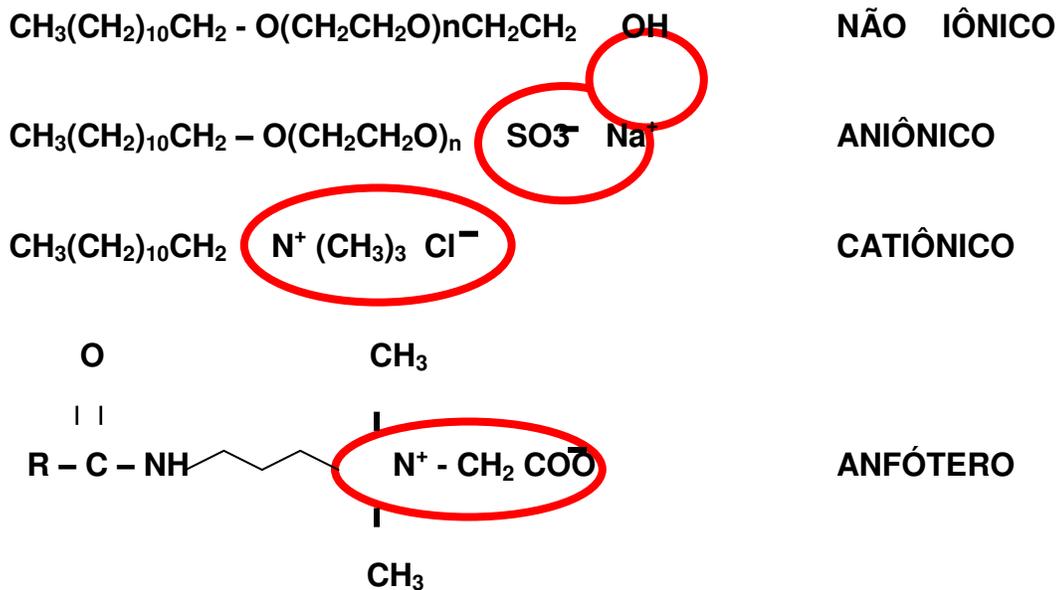


Figura 11 – Estrutura dos surfactantes e seu caráter iônico

3.4.2.1 SURFACTANTE ANIÔNICO

Os surfactantes aniônicos possuem uma extremidade hidrofílica carregada negativamente por um grupo sulfato; sulfonado, sulfosuccinato ou fosfato; ligado ao grupo da cadeia hidrofóbica. A natureza do grupo hidrofílico influencia: a extensão da estabilização eletrostática, o comportamento do surfactante em função do pH, o grau de hidrólise, e varia a estabilidade do látex com o tempo, as condições eletrolíticas e de mudanças de temperatura. A natureza do grupo hidrófobo influencia: o comportamento de absorção do surfactante na superfície da partícula de látex, seu valor de CMC, a tensão interfacial (que afeta a emulsificação do monômero) e a extensão da estabilização estérica, entre outros fatores.

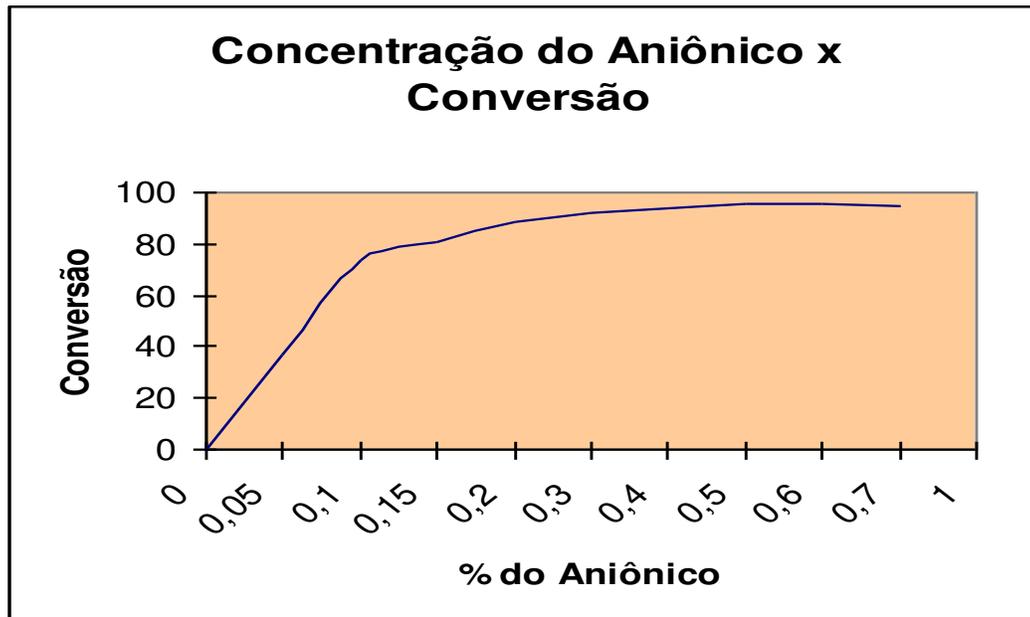


Figura 12 – Concentração do surfactante aniônico X conversão.

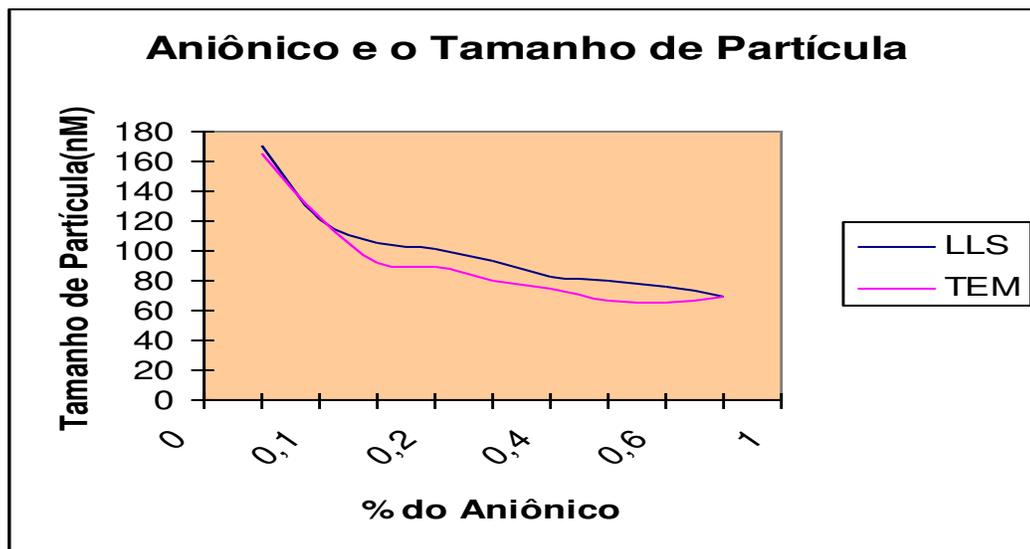


Figura 13 – Concentração do surfactante aniônico e a o tamanho de partícula.

3.4.2.2 SURFACTANTE NÃO IÔNICO

Os surfactantes Não Iônicos podem ser divididos nas seguintes classes: alquil fenol polioxietileno, alcoóis lineares polioxietilenados, polioxipropileno glicol polioxietilenados, mercaptanas polioxietilenados, cadeias longas de ésteres de ácidos carboxílicos, alcanolamina condensada, glicol acetílico terciário, silicones polioxietilenados, N-alquil pirrolidonas e alquil poliglicosídeos. A adição deste tipo de surfactante melhora a estabilidade a câmbios bruscos de temperatura, cisalhamento e eletrolíticos, que resultam em baixa formação de espuma e normalmente diminuem a sensibilidade à água.

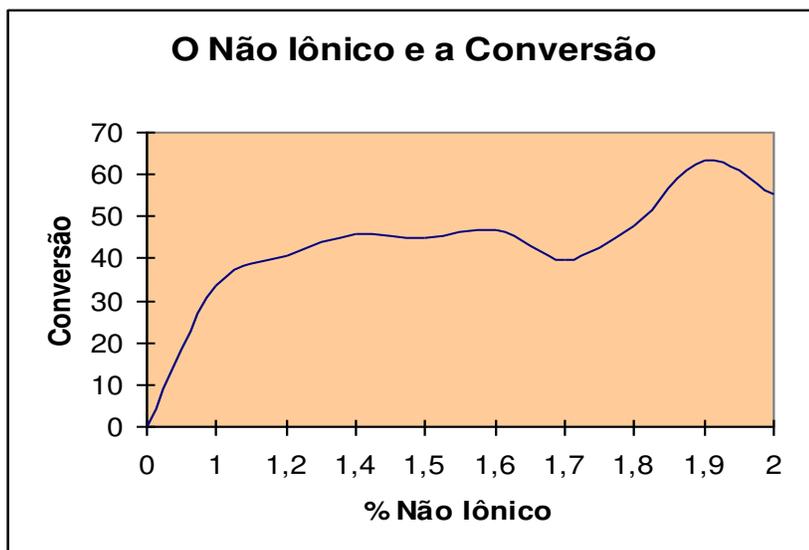


Figura 14 – Concentração do surfactante não iônico X conversão.

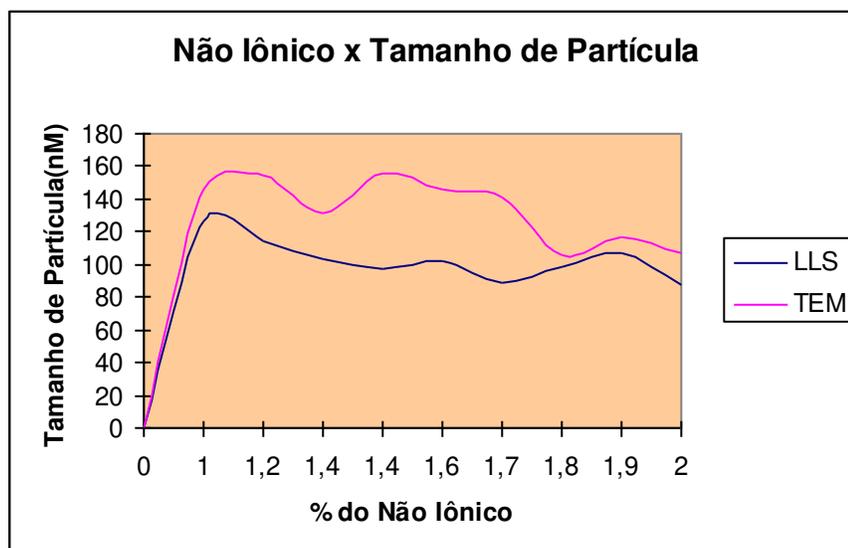


Figura 15 – Concentração do surfactante aniônico e o tamanho de partícula.

3.4.2.3 SURFACTANTE CATIÔNICO

Os surfactantes catiônicos não são freqüentemente usados em polimerização em emulsão, devido a sua incompatibilidade com surfactantes aniônicos e as cargas negativas da superfície da partícula. Os surfactantes catiônicos em geral são do tipo: sais de cadeias longas de aminas, poliaminas e seus sais, sais de quaternário de amônio, aminas de cadeias longas polioxietilenados e seus derivados quaternizados, e óxidos de amina.

3.4.2.4 SURFACTANTE ANFÓTERO

Este tipo de surfactante exibe propriedades aniônicas em pH básico e propriedades catiônicas em pH ácido. Podem ser do tipo ácido beta-n-alkil amino propiônico, ácido beta-N-alkil iminodipropiônico, imidazolina carboxilada, N-betainas e óxidos de amina. Os sulfobetainas são anfóteros em pH ácido ou básico. Estes surfactantes não são usualmente usados em polimerização em emulsão.

3.4.2.5 SURFACTANTE REATIVOS

Os surfactantes reativos são em geral solúveis nos monômeros e necessitam um surfactante não reativo para formar as primeiras micelas. Apresentam uma insaturação que os habilita na participação da polimerização via radical livre. Diferente dos surfactantes comuns estes no final da polimerização são parte da macromolécula. A partícula final deste polímero apresentará uma estabilidade por impedimento estérico do surfactante reativo e proporcionará melhor resistência à solubilidade em água, por este estar reagido na matriz polimérica. Uma desvantagem do surfactante reativo é o fato de produzirem muitos coágulos durante a polimerização e acarretar um tempo maior para filtrar o polímero na fase final.

3.4.3 CONCENTRAÇÃO DA MISTURA DE EMULSIONANTES (Santos, Amilton Martins, Rio de Janeiro 1992¹⁶)

Na polimerização em emulsão a escolha do surfactante é de suma importância por todas as razões já mencionadas. Os surfactantes tem seu caráter iônico diferente e conseqüentemente apresentam estruturas muito diversas. Isto gera uma maior ou menor afinidade com os monômeros utilizados na polimerização. Por vezes é necessário adicionar dois ou mais tipos para a obtenção de estabilidade das partículas de látex após a polimerização. Esta propriedade é conhecida como estabilidade mecânica. Por esta razão, na maioria das vezes são combinados surfactantes aniônicos e não iônicos para melhorar a estabilidade mecânica do látex, no caso do surfactante aniônico não ser o suficientemente eficaz nesta propriedade.

Pelas figuras acima foi demonstrada a eficiência do surfactante aniônico e do surfactante não iônico sozinhos. Mas, é muito importante ter conhecimento pelo menos aproximado do comportamento do sistema quando dois surfactantes de natureza iônica tão diferentes é combinada. Nos gráficos abaixo podemos observar a influência desta combinação de surfactantes na conversão e o tamanho de partícula.

¹⁶ Santos, Amilton Martins, "Estudo da Copolimerização em Emulsão de Estireno com Acrilato de n-Butila" UFRJ 1992.

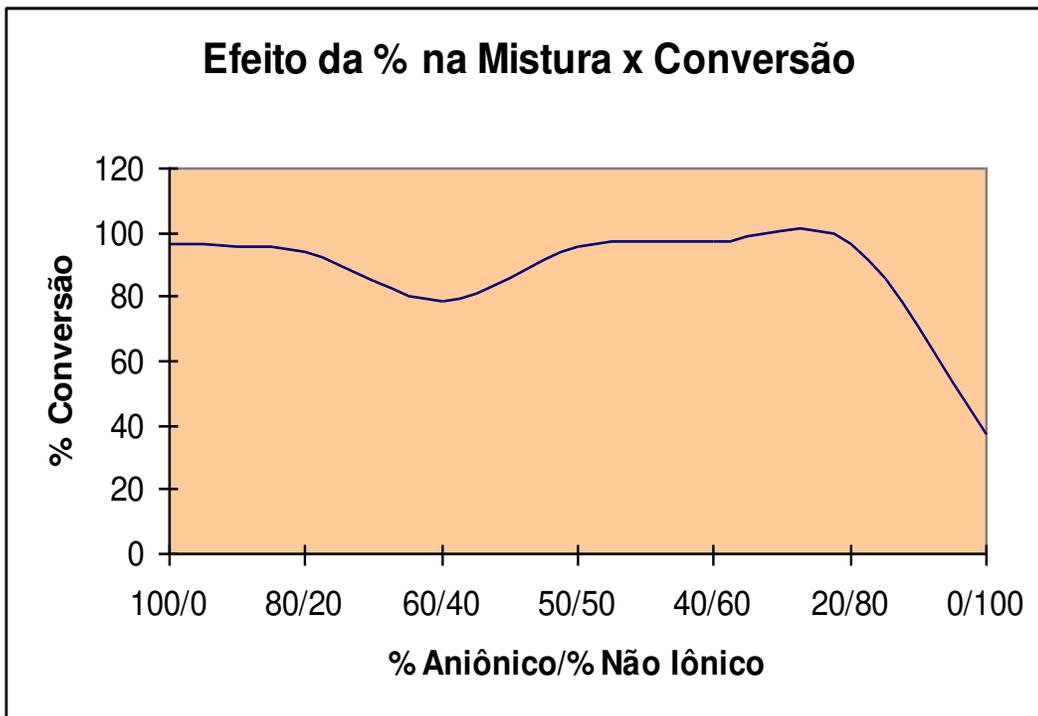


Figura 16 – Aniônico e não iônico na conversão.

Quanto maior a concentração do surfactante aniônico na mistura maior foi a conversão global da copolimerização. A conversão obtida com a combinação de surfactantes foi a maior que a obtida com cada um deles separadamente.

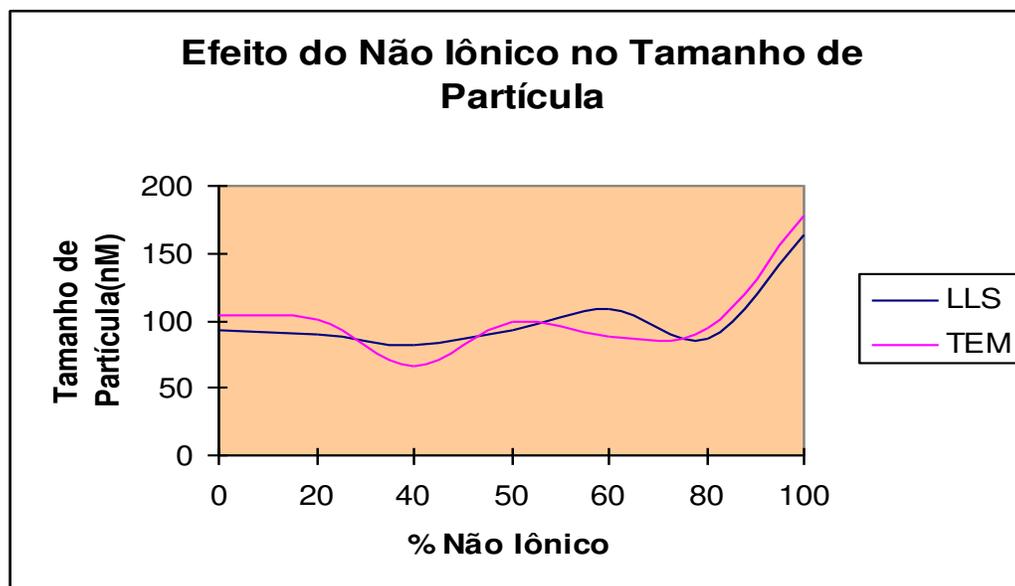


Figura 17 – Aniônico e não iônico no tamanho de partícula.

Podemos observar que o surfactante não iônico à medida que participa em maior concentração na mistura de surfactantes tende a aumentar o tamanho da partícula.

3.5 FORMAÇÃO DA PARTÍCULA (Blackley, London 1975¹⁷)

O mecanismo pelo qual as partículas são formadas na polimerização em emulsão são descritos de três formas a saber: micelar, homogênea e gota nucleada. Descrevemos cada uma abaixo:

3.5.1 NUCLEAÇÃO MICELAR

Os radicais gerados na fase aquosa entram na micela de surfactante inchadas por monômeros, como radicais simples ou oligoradicaís, e iniciam a polimerização para formar partículas de polímeros inchadas com monômeros que crescem pela reação de propagação. Usualmente somente uma entre 100-1000 micelas capturam um radical e se tornam partículas de polímero. Micelas cujos radicais não entraram deixam seus surfactante e seu monômero para as partículas que já estão em crescimento. A nucleação da partícula termina com o desaparecimento das micelas. A partir deste momento geralmente o número de partículas torna-se constante. Em certos casos pode até diminuir se há surfactante insuficiente para manter a estabilidade coloidal, ou pode ainda crescer ligeiramente em outros estágios da polimerização devido a dessorção das moléculas de surfactante da superfície das partículas causando a geração de novas partículas. As gotas de monômeros, que são geralmente grandes de 1 a 10 micron de diâmetro, servem como reservatório de monômero alimentando as partículas que estão em crescimento por difusão através da fase aquosa, até que desapareçam aproximadamente a 30 ou 40% da conversão.

3.5.2 NUCLEAÇÃO HOMOGÊNEA

Os radicais formados na fase aquosa se propagam adicionando unidades de monômeros para formar oligômeros solúveis em água até que alcancem um tamanho em sua cadeia que limita sua solubilidade na fase aquosa e precipitam na solução. Os

¹⁷ **Blackley, D C**, "Emulsion Polymerization Theory & Practice", Applied Science Ltda, London, 1975]

radicais oligoméricos precipitados formam partículas primárias que adsorvem moléculas de surfactante, para que se tornem estabilizadas, e adsorvem monômeros, permitindo a propagação e crescimento. Estas partículas primárias podem persistir ou coagular consigo mesmas ou tornar-se partículas estáveis. Então, o perfil do tamanho de partícula (e número) desenvolvido durante o processo de polimerização e o tamanho final da partícula (e número) são determinados pela concentração de surfactante e sua eficiência em estabilizar as partículas primárias e as em crescimento.

3.5.3 NUCLEAÇÃO DA GOTA

Os radicais gerados na fase aquosa entram nas gotas de monômeros da emulsão como radicais simples ou oligoradicais e propagam para formar partículas. A estabilidade coloidal é devida a adsorção de moléculas de surfactante na superfície das gotas de monômeros e das partículas de polímero em crescimento. Este mecanismo é considerado predominante tanto no processo de mini emulsão como o de micro emulsão, onde as gotas de monômero são pequenas e competem pelos radicais. Estes sistemas necessitam que seja usado um co-surfactante. Nas mini emulsões o co-surfactante deve ter uma massa molar pequena e simultaneamente baixa solubilidade em água. Nos sistemas de micro emulsão, o co-surfactante é normalmente um álcool de massa molar pequena como um pentanol ou hexanol. No trabalho original de mini emulsão foi mostrado que somente 1 entre 20 gotas de mini emulsão capturara um radical para se tornar uma partícula. As outras serviram como reservatório de monômero para as partículas em crescimento. Recentemente, uma nova proposta foi descoberta que garante a participação de todas as gotas da mini emulsão na polimerização então, o número final de partículas de látex é igual ao número inicial de gotas. Isto foi conseguido com a dissolução de 1% em peso de um polímero de alta massa molar na fase monomérica antes da mini emulsificação e subsequente etapa de polimerização. Na polimerização em micro emulsão o desenvolvimento do tamanho de partícula foi descoberto envolvendo os dois processos e limitada agregação de partículas em crescimento.

3.6 TEORIA DE SMITH-EWART (Blackley, London 1975; Lovell,P & El Aasser, MS, New York 1998; Odian, G. New York 1981¹⁸)

A teoria de Smith-Ewart foi publicada inicialmente em 1948, desde então tem sido objeto de continua discussão e refinamento. A teoria é baseada no mecanismo de Harkins para polimerização em emulsão. Por esta razão prediz a reação como dependente da concentração de certos componentes presentes no processo.

Será mostrado o Caso número 2 da teoria por ser o de mais fácil compreensão, os outros serão citados brevemente. É o caso que mais tem recebido atenção e discutido por especialistas que estão estudando estes sistemas.

3.6.1 “CASO 2”- TEORIA DE SMITH-EWART

O modelo da teoria de Smith-Ewart leva em consideração que os iniciadores são solúveis na fase aquosa e estarão presentes na aí formando radicais de iniciação na fase aquosa. O monômero é insolúvel em água e está solubilizado dentro das micelas, formadas pelos agregados de surfactante. A iniciação da reação ocorre quando o radical livre da fase aquosa entra na micela que contém o monômero. A micela que recebeu o radical livre é considerada como perdida do sistema, e é considerada como partícula gerada. Após o início da polimerização, o sistema se consiste de muitas partículas de polímero pequenas que estão inchadas de monômero e que estão cercadas por surfactantes, existindo ainda as gotas de monômero nas quais não há a reação, apenas alimentam as partículas existentes. As partículas são o centro reativo de polimerização. Conforme a polimerização procede, as partículas crescem e adsorvem mais surfactante, até que as micelas e as gotas de monômero em uma fase distinta desapareçam e o número de centro ativos seja constante.

A teoria de Smith-Ewart prediz o estado estacionário da polimerização após a formação de um número máximo de centros ativos. Este estado estacionário está relacionado com a massa de monômero convertida em polímero com a unidade de

¹⁸ **Blackley, D C**, "Emulsion Polymerization Theory & Practice", Applied Science Ltda, London, 1975; **Lovell,P & El-Aasser, MS** , "Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers" Pennsylvania 1998; **Odian, G.** - " Principles of Polymerization", A Wiley-Interscience, New York 1981

tempo. Este é o produto de dois termos: (a) a taxa de polimerização em um único centro ativo, e (b) o número de centros ativos. A teoria portanto se ocupa com os fatores que influenciam cada um destes dois termos.

A teoria geral permite a possibilidade de que um radical livre dentro de uma partícula de polímero possa ser transferido novamente para a fase aquosa e.g. por difusão da espécie propagante para fora da partícula ou pela diferença de reação na superfície da partícula. Existem duas simplificações para este Caso 2 da teoria a saber:

1 - Não há mecanismo que possa provar que ocorra a atividade de transferência para fora do centro reativo, e

2 – O tempo que leva para um segundo radical entrar na partícula e a terminação pela mútua interação com o primeiro radical presente é muito pequeno relativo a média de tempo que leva entre a entrada de radicais sucessivos.

Os radicais entram nos centros ativos em um estado estacionário a uma taxa constante, mas a entrada é aleatória então, o intervalo que leva entre cada entrada sucessiva também varia aleatoriamente. Nenhum radical é perdido de um centro ativo somente se houver interação com os próximos radicais que entram. Então as entradas de radicais podem ser consideradas como 1,3,5,7,etc. A taxa de polimerização aumenta imediatamente para uma constante, taxa estacionária, que continua até a entrada dos números de radical 2,4,6,8,etc., respectivamente, quando cai abruptamente para zero. Sob estas condições temos:

1 - Em um longo período, cada centro ativo é ativo pela metade do tempo, desde que neste longo período, a soma de intervalo de tempo que leva entre a entrada sucessiva de radicais deve ser igual a soma de tempo dos intervalos que leva entre a entrada e saída destes radicais;

2- Em um longo período, a média da taxa de polimerização em um dado centro ativo é a metade da taxa de polimerização que ocorre quando o centro está ativo; e

3 – Em um sistema que contém um grande número de centros ativos, em qualquer instante há exatamente metade ativa e a outra metade desativada.

Harkins concluiu o mesmo quando definiu que a polimerização em emulsão é igual a polimerização em massa só que ocorre em pequenos compartimentos chamados de partículas.

Devemos mencionar que se não ocorre terminação instantaneamente quando existe a entrada de um segundo radical. Então, outra possibilidade existe, a de que a aumenta a taxa de reação até que entre um novo radical e termine a polimerização. O tempo de entrada de radicais que iniciam a reação é mais rápida que a entrada de radicais que terminam a reação. Claro, se uma média de tempo para ocorrer a terminação é relativamente longo entre o intervalo de entrada de radicais, então um terceiro radical pode entrar antes que os dois primeiros tenham terminado. Possivelmente um quarto radical e assim por diante. Caso isto ocorra, e provavelmente ocorre já quase no final do processo, então o número médio pode exceder o Caso 2 de Smith-Ewart.

Apesar de Smith e Ewart terem dado maior importância ao Caso 2, eles também consideraram como Caso 1, quando o número médio de cadeias em crescimento por centro ativo de reação é muito pequeno em relação a unidade. E Caso 3, quando o número de radicais por centro ativo é maior que com relação a unidade.

Smith e Ewart começam descrevendo as ocorrências relacionadas para o número de radicais que podem estar presentes em um simples centro ativo. Os possíveis processos aos quais eles levaram em consideração são os seguintes:

A transferência de radicais da fase aquosa para os centros ativos. A taxa desta transferência em um simples centro ativo é escrito como p/N , onde, p é a taxa total de radicais que entraram no centro ativo, e N é o número atual ou potencial de centros ativos que estão disponíveis em um tempo particular da análise.

A transferência de radicais do centro ativo de volta para a fase aquosa. A transferência para fora de um centro ativo simples é escrita como: $K_0a(i/v)$, onde, i é o

número de radicais na centro ativo, v é o volume e a é a área de superfície do centro ativo, e K_0 é a taxa de coeficiente do processo; i/v portanto é a concentração de radicais livres no centro ativo.

Perda de radicais livres via terminação mutua. A taxa de perda de radicais de um centro ativo simples por este processo é escrito $2kt_i[(i-1)/v]$ onde kt é a taxa de terminação mutua. Esta equação pode ser justificada de muitas formas. Smith e Ewart consideraram que $(i-1)/v$ é a concentração de radicais livres no qual qualquer i de radical livre em um centro ativo pode reagir. (Se um grande número de radicais está presente, como em uma polimerização em massa, então a taxa de terminação pode ser escrita com suficiente precisão como o produto da taxa de coeficiente e a concentração de radicais ao quadrado. Mas quando o número presente é muito pequeno, é necessário levar em consideração o fato que cada radical i presente tem somente um $i-1$ parceiros com quem deve interagir.)

3.6.2 “CASO 1”- Número Baixo de Radicais Livres por Partícula ou $n < 0,5$

Este caso se aplica quando ocorre uma taxa de saída dos radicais livres presentes no centro ativo, mais facilmente pela presença de agentes transferidores de cadeia ou, se a constante de transferência do monômero é alta, comparados com a entrada de radicais advindos da fase aquosa.

A outra possibilidade pode ser a terminação. A princípio, a terminação pode ocorrer na fase aquosa como nas partículas de polímeros. Se os monômeros são solúveis na fase aquosa e, ocorre um estado estacionário de concentração de polímeros na fase aquosa, então há uma taxa de radicais livres por unidade de volume maior fora da partícula. Exemplos do caso 1 são os seguintes monômeros: acetato de vinila e o cloreto de vinila.

3.6.3 “CASO 2”- Número de Radicais Livres por Partículas ou $n = 0,5$

Este caso representa a cinética na condição zero - um (onde metade das partículas contém um radical em crescimento e a outra metade não contém nenhum). Para que isto ocorra são necessárias duas condições: (a) que não ocorra dessorção de

radicais ou que esta seja desprezível, comparada a taxa de entrada de radicais na partícula (absorção), e o tamanho de partícula é tão pequeno que não acomoda mais que um radical em seu interior; (b) sob estas condições, um radical que entra na partícula em crescimento, continua a propagação até que outro radical entre e ocorra a terminação por combinação ou por desproporcionamento. Durante o processo a partícula será metade do tempo ativa com um radical ou será dormente a espera de um radical. A média de radicais então será de 0,5. Este caso também requer que a taxa de iniciação não seja muito baixa e que a taxa de terminação na fase aquosa seja quase nula. Exemplos do caso 2 é o estireno.

3.6.4 “CASO 3”- Número Grande de Radicais Livres por Partícula ou $n > 1$

Este caso ocorre quando existe a presença de mais de um radical dentro da partícula. Para simplificar os cálculos, Smith-Ewart consideraram que existe uma média de radicais em todas as partículas. Isto leva à conclusão de que, neste caso, as equações serão iguais às da polimerização em massa. Exemplo do caso 3 são polimerizações com tamanho de partícula grande com terminação instantânea.

3.6.4.1 [M]_p, Concentração de Monômero nas Partículas (Blackley, DC. London 1975¹⁹)

Como todo o processo de polimerização em emulsão ocorre nas partículas inchadas de monômeros, é necessário que se possa medir e fazer uma previsão da quantidade de monômero durante o curso da polimerização. Isto é relativamente fácil, se levarmos em consideração que existe um equilíbrio termodinâmico no fenômeno de transporte do monômero nas gotas emulsionadas através da água para as partículas em crescimento. O transporte rápido é facilitado pela grande área interfacial e a solubilidade do monômero na fase aquosa. A maioria dos monômeros não são muito solúveis em água, mas a área associada ao monômero e as partículas compensa este equilíbrio.

¹⁹ **Blackley, D C**, "Emulsion Polymerization Theory & Practice", Applied Science Ltda, London, 1975

A concentração de monômero nas partículas de polímeros durante a polimerização em emulsão pode ser influenciada por muitos parâmetros, tanto pelos ingredientes como pela forma de reação. A maioria das literaturas menciona o $[M]_p$ baseado em teorias de equilíbrio. Em sistemas onde não há o equilíbrio, tal como o semi-contínuo, a determinação deste valor pode ser mais difícil ou não haver uniformidade nas partículas. Neste caso, a taxa de reação é determinada pela adição do monômero e não pela idéia de equilíbrio.

3.6.4.2 N, Número de Partículas

O número de partículas formado em uma polimerização em emulsão depende de um número de parâmetros, tais como:

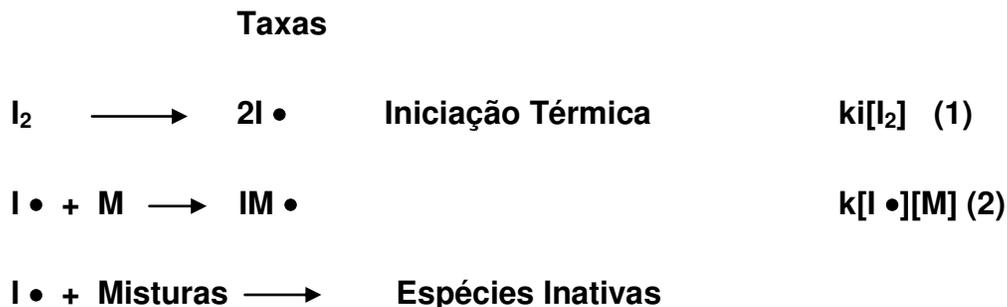
- ✓ Tipo e concentração de emulsificante ou mistura de emulsificantes
- ✓ Taxa de geração de radicais livres
- ✓ Natureza química do iniciador
- ✓ Tipo e concentração do eletrólito
- ✓ Temperatura de reação
- ✓ Tipo e quantidade de monômeros- especialmente aqueles muito solúveis em água/polaridade
- ✓ Procedimentos e escalas de adição de reagentes
- ✓ Tipo e intensidade de agitação
- ✓ Ingredientes que podem agir como agentes de transferência
- ✓ E impurezas

3.7 ANÁLISE SIMPLES DA CINÉTICA VIA RADICAL LIVRE (Odian, G. New York 1981²⁰)

A teoria de reações e cinética via Radical Livre serve como base para a compreensão do fenômeno que ocorre no mecanismo de polimerização em emulsão.

O processo via radical livre, em geral, está dividido em quatro etapas distintas de reação, que são: Iniciação, Propagação, Terminação e Transferência, que serão descritas a seguir.

3.7.1 INICIAÇÃO



Taxa de iniciação: $R_i = 2fk_i[I_2]$

Onde k_i é a taxa de decomposição do iniciador; f é a eficiência do iniciador e $[I_2]$ é a concentração do iniciador.

Uma alternativa de iniciação pode ser obtida através de dois componentes que formam um sistema redox. Este sistema favorece reações a baixas temperaturas e que tem sua reação controlada via adição lenta de um dos ingredientes durante o curso de reação. Os dois reagentes do sistema redox geralmente são hidrossolúveis, mas os agentes de superfície podem ajudar na formação de radicais próximos à interface partícula-água. Este tipo de iniciador redox é especialmente utilizado para eliminar o monômero residual da reação. A expressão da taxa de iniciação via redox é similar ao mostrado acima, exceto que são duas concentrações, ou seja, uma para cada componente.

²⁰ Odian, G. - "Principles of Polymerization", A Wiley-Interscience, New York 1981

3.7.2 PROPAGAÇÃO



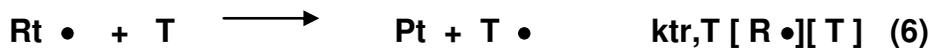
Onde k_p é a taxa de propagação, $[R \bullet]$ é o total da concentração de radicais de todos os tamanhos e $[M]$ é a concentração de monômero presente no centro reativo, um ponto muito importante quando se trata de polimerização em emulsão.

3.7.3 TERMINAÇÃO



O total da taxa de terminação é $k_t [R \bullet]^2$, onde $k_t = k_{tc} + k_{td}$, a soma das duas taxas de terminação. Os P_t são molécula de polímeros. Notar que uma das moléculas de formação no desproporcionamento terá uma dupla ligação e pode participar no futuro novamente de uma reação de propagação e formar moléculas ramificadas.

3.7.4 TRANSFERÊNCIA DE CADEIA



Onde T pode ser um solvente, monômero, iniciador, emulsificante, polímero, agente transferidor de cadeia, inibidor ou qualquer outro ingrediente da formulação. A transferência de cadeia para um monômero irá formar um radical que contém uma dupla ligação que tem também um potencial para formar polímeros ramificados. Vários textos mencionam que tais transferências de cadeia diminuem o tamanho do peso molecular, mas não altera de maneira significativa a taxa de polimerização. No entanto, estas taxas podem ser alteradas pela magnitude do efeito de gel a altas conversões, pois esta é influenciada pelo peso molecular do polímero.

3.7.5 REINICIAÇÃO



A reação de reiniciação é similar a segunda etapa do processo de iniciação e da reação de propagação. O coeficiente da taxa de reiniciação, k_p^* , é geralmente considerado igual ao k_p . Não existem muitos dados nas literaturas a respeito deste assunto, mas se k_p^* é próximo ao k_p , a presença das reações de transferência não terão efeito significativo nos processos em massa, solução ou suspensão. Se k_p^* é significativamente menor que k_p , as espécies T são chamadas de iniciadores ou retardantes. ($k_p^*=0$).

Na polimerização em emulsão, os radicais formados por reações de transferência com moléculas pequenas, irão para as partículas cheias de monômero na fase contínua por difusão. O valor do k_p^* e a viscosidade interna das partículas influenciarão a probabilidade do radical escapar das partículas. Estas fugas serão influenciadas pelos baixos valores de k_p^* , partículas de tamanho pequeno e baixa viscosidade interna.

3.7.6 PROPAGAÇÃO DO GRUPO FINAL



Onde P^* é a concentração molar do polímero com grupos finais insaturados e k_p^* é a taxa de coeficiente.

Estas reações não incluem as reações de reticulação associadas com o uso de mais de um tipo de monômero ou reações com monômeros que apresentam múltiplas funcionalidades que proporcionarão reticulação.

Uma análise elementar da cinética da taxa de polimerização por reações simples em sistemas homogêneos começa com a equação da propagação.

$$R_p = k_p[M][T \bullet] \quad (9)$$

Esta equação da taxa tem como base que a reação do monômero na reação de propagação é muito maior que nas reações de iniciação e reações de transferência. Esta equação não é muito usada desta forma porque a concentração de radicais livres é muito difícil de ser mensurada. Então se assume geralmente a reação da formação de radicais (R_i taxa de iniciação) para a taxa de terminação ($R_t = k_t [R\bullet]^2$). Quando isto é feito podemos descrever a expressão para radicais livres.

$$R_p = (k_p/k_t^{0.5}) R_i^{0.5} [M] \quad (10)$$

Capítulo 4 MATÉRIAS PRIMAS E MÉTODOS

4.1 INTRODUÇÃO

No processo de polimerização em emulsão as matérias primas são consideradas como o alicerce para o desenvolvimento do produto final. A aplicação determina as características e propriedades finais desejadas. No caso da polimerização em emulsão os monômeros são os que mais determinam como será o comportamento da macromolécula final e se a mesma atende as exigências da aplicação.

Existe um número grande de monômeros que podem ser utilizadas para melhorar o desempenho do polímero final. No processo de polimerização em emulsão o enfoque é o sistema ter como solvente a água.

Neste trabalho o objetivo foi o de substituir os surfactantes do tipo alquil fenol etoxilado sulfatado por sulfosuccinatos biodegradáveis e estudar as características e benefícios encontrados com esta substituição. Abaixo serão descritos o processo de polimerização em emulsão realizado, as matérias primas e os métodos utilizados para a análise do látex e nas tintas imobiliárias utilizando estes látex.

4.2 DESCRIÇÃO DA PARTE EXPERIMENTAL

Os equipamentos utilizados foram:

- ✓ reator de vidro com camisa para circulação de água para controle de aquecimento, capacidade de 1 litro; banho de água ligado ao reator para circulação na camisa e controle de temperatura. A diferença de temperatura do banho e a temperatura interna do reator foi de 2°C.

- ✓ controle de temperatura dentro do reator foi monitorada por termopar

- ✓ os monômeros pré emulsionados e o iniciador diluído em água foram alimentadas por bombas peristálticas com taxa de alimentação controlada para um período de 3 horas e 30 minutos. A pré emulsão foi preparada com 23% de água, os monômeros e 1,7% do surfactante, foi agitada durante todo o período de polimerização

em agitador magnético, a temperatura ambiente. Os 76% do iniciador foi dissolvido em água e também alimentado durante um período de 3 horas e trinta minutos.

4.3 DESCRIÇÃO DO PROCESSO TÉRMICO

- ✓ Adição de 80% da água, todo o bicarbonato de sódio, 23% do surfactante
- ✓ Iniciar o aquecimento
- ✓ A 60°C adicionar 10% dos monômeros insolúveis
- ✓ Aquecer até 65 °C
- ✓ Adicionar 14% do iniciador
- ✓ Aquecer até 75°C e permitir que a reação inicial ocorra e que por exotermia a temperatura chegue 80°C e retorne a 75 °C, período médio de 15 minutos
- ✓ Com a temperatura estabilizada a 75 °C iniciar a alimentação da pré emulsão e do iniciador diluído em água
- ✓ A alimentação da pré emulsão deve ser feito durante um período de 3 horas e 30 minutos e do iniciador em 3 horas e 40 minutos
- ✓ Após o término das alimentações a temperatura deve ser mantida a 80°C por 60 minutos
- ✓ Após este período o chaser deve ser adicionado e deixar por mais 30 minutos
- ✓ Após este período a temperatura do banho foi reduzida para 50°C e o látex deixado resfriar até 50°C
- ✓ O látex é filtrado e os insolúveis pesados
- ✓ O látex está pronto para análise de viscosidade, sólidos, tamanho de partícula e massa molar.

4.3.1 OBSERVAÇÕES DO PROCESSO:

- ✓ A temperatura máxima de exotermia foi de 80°C.
- ✓ A Temperatura durante o processo foi praticamente constante, só foi observado variações de +- 1-2°C durante o período de 3 horas e trinta minutos
- ✓ Houve pouco refluxo durante todo o processo
- ✓ No final da polimerização, o surfactante que apresentou maior facilidade na limpeza do reator foram os sulfosuccinatos enquanto para o nonil fenol

etoxilado de 9 unidades de etoxilação apresentou grande quantidade de resíduos no final do processo.

4.3.2 PROCESSO SEMI-CONTÍNUO

Na parte experimental a técnica utilizada foi o processo semi-contínuo. Este processo tem a vantagem de produzir um copolímero de composição mais estequiométrica dos monômeros na cadeia polimérica. Para que esta composição fosse balanceada foi preparado uma carga inicial de água, monômeros e iniciador para a formação de semente, e posteriormente a alimentação durante um período de três horas e trinta minutos dos mesmos componentes em recipientes distintos.

A semente formada no início da polimerização foi realizada com a adição de 10% dos monômeros. O surfactante adicionado foi de 23% sobre o total do iniciador.



Figura 18 – Esquema dos reatores onde foram realizadas as polimerizações. Os reatores são de vidro com camisa. O agitador é do tipo âncora. Os condensadores de bolas são de vidro e as bombas peristálticas com tubos de silicone para alimentação dos monômeros e do iniciador durante o processo. Dois agitadores magnéticos foram utilizados para manter em agitação constante a emulsão de monômeros. O banho térmico fica localizado fora da capela e é mantido em circulação na camisa do reator através de tubos de borracha revestidos para evitar a perda de calor durante o trajeto. Dois termostatos foram utilizados para controlar a temperatura interna dos reatores e um cilindro de nitrogênio foi ligado por tubos de silicone em uma das entradas do reator para evitar a presença do oxigênio como inibidor da reação.

4.3.3 MATÉRIAS PRIMAS

Produção do látex

- ✓ Água deionizada obtida na produção da fábrica
- ✓ Persulfato de Amônio usado como recebido do fornecedor
- ✓ Surfactantes usados como recebidos dos fornecedores
- ✓ Estireno usado como recebido do fornecedor
- ✓ n-Butil acrilato usado como recebido do fornecedor
- ✓ Acrilamida usado como recebido do fornecedor
- ✓ Ácido acrílico usado como recebido do fornecedor
- ✓ Ácido metacrílico usado como recebido do fornecedor

Produção da Tinta

- ✓ Pasta de pigmento formulada pela Denver com água, pigmento tipo dióxido de titânio, cargas tipo carbonato de cálcio, talco, etc.
- ✓ Látex produzido com os surfactantes
- ✓ Espessante celulósico ou associativo
- ✓ Ajuste de pH com amônio diluído a 10%

4.3.4 MONÔMEROS (Blackley, DC London 1975²¹)

Os monômeros mais utilizados na área de tintas imobiliárias são: acetato de vinila para tintas de baixo desempenho e para interiores e; estireno combinado com acrílicos ou acrílicos puros para tintas de alto desempenho e para exteriores. A seleção adequada de monômeros no látex tem as seguintes finalidades:

- ✓ Satisfazer a aplicação do polímero
- ✓ Assegurar a compatibilidade do látex com pigmentos e cargas
- ✓ Fazer com que o látex seja estável e possa ser facilmente processado.

²¹ **Blackley, D C** , "Emulsion Polymerization Theory & Practice", Applied Science Ltda, London, 1975

Na aplicação em tintas arquitetônicas o polímero final deve apresentar uma Tg ao redor de 10 a 25 para a formação de película. Nesta tecnologia é possível a escolha dos monômeros e a combinar a quantidade de cada um para a obtenção de um copolímero adequada para esta aplicação.

A solubilidade dos monômeros é de suma importância para estabelecer a estratégia no momento de síntese do polímero. Esta solubilidade de monômeros determina uma provável composição do polímero final e suas características. Na tabela 2 é mostrada a solubilidade dos monômeros em água e onde são encontrados no momento da polimerização em emulsão.

Tabela 4 - Solubilidade de Monômeros em água. As quantidades dos mesmos encontrados nas partículas e na fase aquosa durante o processo de polimerização em emulsão

MONÔMERO	% peso em H₂O à 25°C	[M]_p (mol/dm³) Monômero nas partículas	[M]_w (mol/dm³) Monômeros na fase aquosa	D_p (nm) Diâmetro das partículas
Estireno	3,6x 10⁻²	5,5	4,5 x 10⁻³	47
Butil metacrilato		3,8	2,5 x 10⁻³	40
Butil acrilato	1,10	5,0	6,4 x 10⁻³	79
Metil Meta Acrilato	1,50	6,6	1,5 x 10⁻¹	34 a 46
Cloreto de vinila	1,06	6,0	1,1 x 10⁻¹	---
Acetato de vinila	2,50	7,5	5,0 x 10⁻¹	29
Metil acrilato	5,60	7,5	6,1 x 10⁻¹	---
Acrlonitrila	8,50	~0	1,75	---

4.3.4.1 ESTIRENO

O estireno é um monômero muito utilizado na polimerização em emulsão de uma forma geral por suas propriedades de dureza. Na área de aplicação em tintas imobiliárias tem um benefício a mais que é o custo baixo. O homopolímero de estireno é transparente e um plástico duro. A Tg é de 100° C e pode ser quebradiço dependendo do peso molecular. Os homopolímeros apresentam alta resistência a álcalis.

O estireno foi utilizado neste trabalho por suas características:

- ✓ Monômero de fácil manuseio
- ✓ Polimeriza com velocidades razoáveis
- ✓ Solubilidade em água desprezível

Hohenstein, Siggia e Mark descreveram experimentos sobre a polimerização de estireno em água e surfactante. As curvas de conversão com o tempo, típica de uma polimerização de estireno apresentada pelos três autores mencionados e vários outros autores, demonstram que esta propriedade do estireno de baixa solubilidade em água, reverte como alta taxa de conversão. Os resultados foram interpretados em termos de mecanismo e localização dos eventos para as várias etapas elementares da reação global conforme figura abaixo.

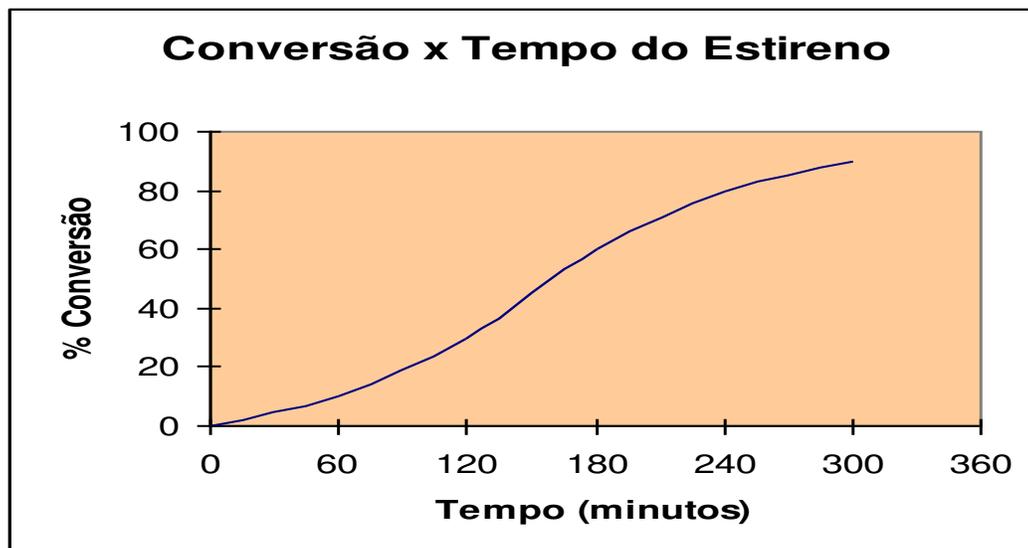


Figura 19 – Conversão do Estireno com o Tempo.

O estireno utilizado foi fornecido pela Clariant e foi utilizado tal e qual não sofrendo nenhum tipo de purificação ou filtragem. O monômero foi mantido sob refrigeração até o momento da pré mistura.

O outro monômero utilizado para dar flexibilidade ao estireno foi o n-butil acrilato.

4.3.4.2 N-BUTIL ACRILATO

O n-butil acrilato foi utilizado nesta polimerização em emulsão por apresentar uma Tg de -50°C , ou seja, dará a flexibilidade necessária para o estireno e o polímero final apresentará uma Tg final que permite a formação de filme adequado para a aplicação da tinta imobiliária.

O monômero foi fornecido pela Basf e o mesmo foi utilizado tal e qual não sofrendo nenhum tipo de purificação ou filtragem. O monômero foi mantido sob refrigeração até o momento da pré mistura.

4.3.4.3 ACRILAMIDA

O monômero de acrilamida é utilizado em pequena quantidade apenas com a finalidade de proporcionar estabilidade mecânica e melhorar a propriedade de resistência a lavabilidade ou a água do polímero final.

O monômero foi fornecido pela Kemira e o mesmo foi utilizado tal e qual não sofrendo nenhum tipo de purificação ou filtragem. O monômero foi mantido sob refrigeração até o momento da pré mistura.

4.3.4.4 ÁCIDO ACRÍLICO

O monômero de ácido acrílico é utilizado em pequena quantidade apenas com a finalidade de proporcionar estabilidade mecânica e melhorar a propriedade de aderência a vários tipos de substratos.

O monômero foi fornecido pela Basf e o mesmo foi utilizado tal e qual não sofrendo nenhum tipo de purificação ou filtragem. O monômero foi mantido sob refrigeração até o momento da pré mistura.

4.3.4.5 ÁCIDO METACRÍLICO

O monômero de ácido metacrílico é utilizado em pequena quantidade apenas com a finalidade de proporcionar estabilidade mecânica e melhorar a propriedade de resistência a luz UV e ao meio ambiente, além de melhorar as propriedades de resistência a lavabilidade e a água.

O monômero foi fornecido pela Basf e o mesmo foi utilizado tal e qual não sofrendo nenhum tipo de purificação ou filtragem. O monômero foi mantido sob refrigeração até o momento da pré mistura.

4.4 SURFACTANTES UTILIZADOS NO TRABALHO

A função principal do surfactante é o número, a distribuição e o tamanho das partículas. Neste trabalho foram utilizados somente surfactantes do tipo aniônico sozinhos sem estar combinados com outros para melhor entender como é o comportamento dos mesmos. Para o surfactante do tipo aniônico é esperado um tamanho de partículas pequeno como mostrados no item surfactante aniônico do capítulo anterior.

Os surfactantes utilizados no presente trabalho foram todos cedidos pela empresa Cytec que inventou os sulfosuccinatos, mas que além destes comercializa os do tipo nonil fenol etoxilado sulfatado de 9 unidades de etoxilação. Como as restrições a surfactantes cuja biodegradabilidade ocorra em períodos longos de tempo, como é o caso do surfactante tipo alquil fenol etoxilado sulfatado e mesmo alguns sulfosuccinatos, a Cytec desenvolveu um surfactante do tipo sulfosuccinato com biodegradabilidade rápida para substituir os alquil fenol etoxilados e também os sulfosuccinatos que tenham uma biodegradabilidade em períodos muito longos.

A biodegradabilidade está relacionada com o tipo de estrutura dos surfactantes como podemos ver na figura abaixo.



AEROSOL® NPES 930 P – Nonil fenol etoxilado sulfato de Amônio

Figura 20 - Estrutura do surfactante nonil fenol etoxilado. Aerosol NPES 930P considerado produto não biodegradável por seu longo período de biodegradabilidade.

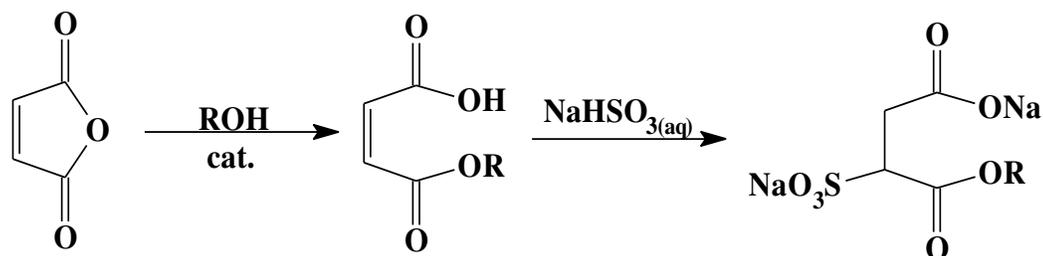


Figura 21 - Estrutura do surfactante mono éster sulfosuccinato de sódio. Os produtos Aerosol A-102, 501 e o EF-800 sulfosuccinatos cujo radical R muda para cada tipo e determina suas características e benefícios.

4.4.1 CARACTERÍSTICAS ASSOCIADAS AO AEROSOL SURFACTANTE

- ✓ Combina caráter aniônico e não iônico na mesma estrutura não necessitando de co-surfactante.
- ✓ Gera látex com tamanho de partícula e distribuição estreita, graças a sua curva estreita de distribuição.
- ✓ Gera filmes com excelente transparência.
- ✓ Melhora a estabilidade ao calor e mecânico do polímero
- ✓ Efetivo como pós estabilizante para o látex
- ✓ Excepcional estabilidade a cátions polivalentes
- ✓ Boa conversão, baixo grumo e coágulo
- ✓ Melhora a umectação, nivelamento e aderência graças à sua baixa tensão superficial
- ✓ Seguro toxicologicamente, pois não possui nenhum solvente somente água.

Neste trabalho o objetivo foi o de verificar se o Aerosol EF-800 surfactante do tipo sulfosuccinato biodegradável também apresenta as mesmas características e benefícios dos outros tipos de sua família, além de compará-lo aos APEs.

Para isto foram utilizados monômeros insolúveis e posteriormente combinações de insolúveis com solúveis para que se estudar o comportamento deste novo surfactante.

4.5 INICIADOR

Os iniciadores têm como finalidade formar radicais livres para propagar os centros ativos. Os iniciadores têm funções específicas bem definidas, tais como:

- ✓ Formação de radicais na fase aquosa.
- ✓ Reação com moléculas de água para formar outros radicais.
- ✓ Reação com as moléculas de monômeros dissolvidos na fase aquosa, com formação de oligômeros com centros propagantes.
- ✓ Transferência de radicais ou centros propagantes oligoméricos da fase aquosa para o centro ativo da polimerização.
- ✓ Início da propagação dos centros ativos com a polimerização.

Os iniciadores podem ser do tipo:

- ✓ Iniciadores dissociativos, e.g. peróxidos solúveis no monômero
- ✓ Iniciadores dissociativos, e.g. persulfatos solúveis em água
- ✓ Iniciadores do tipo redox, e.g. combinar um iniciador de oxidação com um de redução, a vantagem é o uso de temperatura mais baixa de polimerização ao redor de 65°C a 68°C.

Neste trabalho foi utilizado um iniciador do tipo dissociativo solúvel em água com processo térmico. O produto foi adquirido na Casa Americana de reagentes químicos e foi utilizado tal e qual não passando por qualquer processo de purificação.

4.5.1 INICIADOR DISSOCIATIVO SOLÚVEL EM ÁGUA

Os iniciadores mais freqüentemente utilizados são os sais de peróxi disulfato ou persulfatos. A decomposição térmica permite a formação de radicais aniônicos, que contribuem com o caráter iônico da partícula do látex final. Os sais de persulfato de sódio, potássio e amônio são geralmente intercambiáveis e são utilizados em temperaturas na faixa de 50 - 90°C. A decomposição do persulfato deve ser em um pH neutro ou alcalino, pois em pH ácido a decomposição catalítica ácida não permite a formação de radicais livres.

O presente estudo utilizou o persulfato de amônio

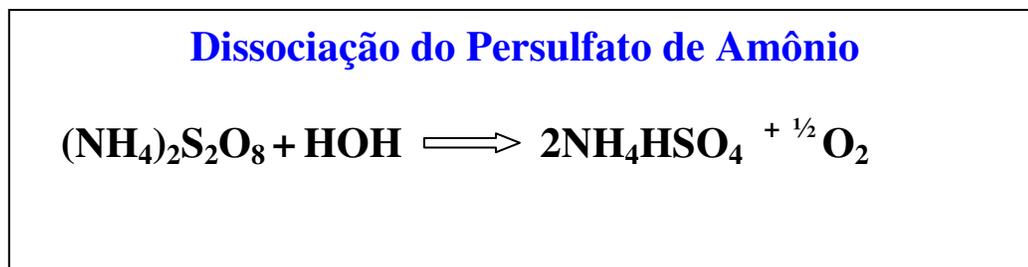


Figura 22 - Dissociação do Persulfato de amônio em água a 70°C

4.6 Água

A água natural tem compostos minerais inorgânicos, orgânicos e fases gasosas. Os principais minerais e gás na água natural responsável por sua dureza são: (cálcio e magnésio), sódio, potássio, cloro, sulfato, nitrato, flúor, fosfato, boro, borato e oxigênio. Os compostos orgânicos são geralmente medidos em forma de demanda bioquímica de oxigênio, carbono orgânico, detergentes, óleos e graxas, pesticidas e triálometanos. Nas sínteses de látex estabilizados com surfactantes aniônicos, cátions multivalentes podem influenciar na nucleação das partículas e sua estabilidade. O nível de dureza da água sempre implicará em variações no tamanho de partículas e na instabilidade durante a polimerização. Estas mudanças na dureza da água são indesejáveis, principalmente no processo em emulsão. Por esta razão, nesta polimerização em emulsão, foi utilizada água deionizada obtida pelo tratamento na planta da Cytec em Suzano.

4.7 SOLUÇÃO TAMPÃO

A solução tampão, como são conhecidos os bicarbonatos de sódio, é geralmente usada nas formulações de látex para controlar o pH durante o processo de reação. Foi utilizado o bicarbonato de sódio fornecido pela Casa da Química e não foi feito nenhum tipo de purificação do produto. O mesmo foi utilizado tal e qual.

4.8 ESPESSANTE CELULÓSICO

Os espessantes celulósicos são produtos produzidos pelas modificações na cadeia de celulose obtidas pelo tratamento com ácidos e sais para que possua radicais do tipo hidroxila que o tornem solúvel em água. Podem ser utilizados como aditivos na polimerização em emulsão. Geralmente são utilizados em emulsões como protetores coloidais cuja finalidade é a de manter as partículas em suspensão, pois são da ordem de 300 nm como é o caso do monômero acetato de vinila, e só com a presença de surfactantes não se conseguiria tal estabilidade.

Na verdade este aditivo não foi utilizado neste projeto como protetor coloidal, mas como espessante para tintas. A diferença de um tipo para o outro está na massa molecular dos vários tipos. Para polimerização em emulsão a massa molecular do aditivo deve ser ao redor de 9000 a 400.000 enquanto que para aplicação como espessante a massa molecular deve ser acima de 52.000.000.

Especificamente para este trabalho o aditivo utilizado foi o Natrosol 250 fornecido pela Denver que representa o fabricante americano Hercules. O produto foi diluído tal qual fornecido e conforme as indicações do fabricante. Nenhum tipo de purificação ou tratamento foi feito no produto.

4.9 ESPESSANTE ASSOCIATIVO

Os espessantes associativos foram desenvolvidos após uma longa pesquisa na área de tintas imobiliárias. As tintas imobiliárias muitas vezes são formuladas com látex do tipo vinil/acrílico o que significa que foi necessário o uso de um protetor coloidal para que as partículas pudessem estar estabilizadas devido ao seu tamanho. As quantidades de protetor coloidal utilizadas na polimerização em emulsão são na ordem de 1 a 2% sobre os monômeros.

O látex produzido com colóide protetor posteriormente é utilizado na formulação da tinta. Na formulação outra quantidade de espessante celulósico é adicionada para

aumentar a viscosidade e manter os pigmentos em suspensão por um longo tempo que chamamos tempo de prateleira. O problema é que esta viscosidade pode aumentar com o tempo e, por vezes aumentar de forma indesejável devido à associação do mesmo com a superfície das partículas de látex e com a superfície dos pigmentos.

A partir daí foi desenvolvido um espessante associativo que é utilizado sozinho na formulação substituindo o tipo celulósico ou adicionado apenas para ajustar a viscosidade final da tinta. Este produto é um espessante sintético totalmente solúvel em água, não evapora, permanece na película do filme aplicado, e ainda garante maior resistência ao ataque de fungos e bactérias. Sua versatilidade está no fato de ser fácil para incorporar já que também é um látex de baixa viscosidade apenas desenvolvendo inchando quando o pH é alcalinizado.

Embora nosso trabalho tenha utilizado sistema estireno/acrílico que em geral não utiliza o protetor coloidal, a indústria de tintas imobiliárias encontrou no espessante associativo uma opção para melhorar a resistência a umidade. Com isto introduziu o espessante associativo por vezes sozinho e por vezes para ajustar a viscosidade final da tinta já que não necessita de prévia diluição como ocorre com os tipos celulósicos.

Neste trabalho formulamos tintas imobiliárias com os dois tipos de espessante sozinhos e separadamente para avaliar sua influência e suas propriedades finais da tinta. A ênfase foi a resistência à lavabilidade. O espessante utilizado foi o Denvercil 500 fornecido pela Denver que foi utilizado tal e qual não tendo sido tratado ou purificado, mas sim utilizado tal e qual fornecido pelo fabricante.

4.10 FORMULAÇÕES DOS LÁTEX

Este trabalho teve como objetivo estudar o desempenho de um novo sulfosuccinato na substituição de sulfosuccinatos já conhecidos, mas que não apresentam a característica de biodegradabilidade e a substituição de um nonil fenol etoxilado de 9 unidades de etoxilação.

Abaixo mostramos uma tabela com as composições dos diversos látex formulados para este projeto.

Tabela 5 – Formulação dos látex

Carga do Reator	%	%	%	%	%	%
Água	28	28	28	28	28	28
Bicarbonato de Na	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Surfactante iônico (% sólidos)	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33
Monômero Inicial						
Estireno (St)	2	2	2	2	2	2
N-Butil Acrilato (BA)	2	2	2	2	2	2
Iniciador Inicial						
Água	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Persulfato de Amônio	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Emulsão						
Água	8	8	8	8	8	8
Surfactante iônico (% sólidos)	1,67	1,67	1,67	1,67	1,67	1,67
Estireno (St)	23	21,75	21,75	21,75	21,75	21,75
N-Butil Acrilato(BA)	23	21,75	21,75	21,75	21,75	21,75
Acrilamida (AMD)	-	2,5	-	-	1,25	1,25
Ácido Acrílico (AA)	-	-	2,5	-	1,25	-
Ácido Metacrílico (MAA)	-	-	-	2,5	-	1,25
Iniciador						
Água	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Persulfato de Amônio	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

4.11 MÉTODOS DE ANÁLISES UTILIZADOS

4.11.1 MÉTODOS PARA ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DO LÁTEX

4.11.1.1 Insolúveis

Após o término da polimerização em emulsão o látex produzido é retirado do reator através da saída de fundo. O látex passa por um filtro de malha de 100 mesh. O produto filtrado é seco e pesado. Este resíduo é chamado de grumo.

Quando da limpeza do reator para a próxima polimerização o resíduo ali deixado pelo processo também é retirado, seco e pesado. Este resíduo somado ao grumo é chamado de insolúveis.

Equipamento – balança eletrônica.

4.11.1.2 Sólidos

É retirada uma amostra de 1 grama de látex após o final da polimerização e colocado em um recipiente de alumínio, previamente pesado. É colocado em uma estufa a 60°C por uma hora. A amostra seca é pesada e é feito o cálculo por diferença com o material úmido. Este valor é considerado o teor de sólidos do látex.

Equipamento – balança analítica conforme figura 22 .

4.11.1.3 Viscosidade

Após o látex ter resfriado a temperatura ambiente foi medido a viscosidade em viscosímetro do tipo Brookfield LVT com spindle 4 e 100 RPMs.

Equipamento - Viscosímetro Brookfield DII plus PRO. **ASTM Teste Method Nº. D 2196**, conforme figura 22.



Figura 23 – Equipamentos do laboratório da Cytec. Estufa, dissecador, balança analítica, viscosímetro Brookfield, agitadores, balança eletrônica e pHmetro utilizados do laboratório da Cytec Brasil.

4.11.1.4 Tamanho de Partícula

Após a polimerização dos látex foram retiradas 150 gramas de amostra de cada um e enviadas ao laboratório da Cytec nos Estados Unidos para análise de tamanho de partícula. Uma amostra de 100 microlitros foi diluída em 10 ml de água deionizada por 30 segundos em um banho tipo “sonicator”. Uma gota de amostra foi diluída em 2 ml de água deionizada em uma cubeta de poliestireno.

Equipamento - Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments Inc., à 25 °C e um índice de refração de 1.47.

4.11.1.5 Massa Molar

Para a análise do massa molar foi utilizada a mesma amostra e o mesmo equipamento descrito acima.

Equipamento – Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments Inc., a 25 °C e um índice de refração de 1.47..

MW – Todas as amostras foram analisadas por HPSEC usando as seguintes condições :

Instrumentação:	Bomba Agilent 1100 e AutoInjetor
Detector:	Detector Agilent 1100 RI , Temp. = 50°C
Colunas (3):	Colunas Shodex : 2-KD-80M, 1-KD-802, Range 500 - 20,000,000 Mw
Temp. da Coluna:	50°C
Fase Móvel:	0.05M LiBr em Dimetilacetamida (DMAC)
Fluxo:	1.0 ml/min.
Concentração:	~0.5% (w/v)
Marcador:	Etilbenzeno
Volume Injetado:	100 micro litros
Tempo de Teste:	50 minutos

4.11.2 MÉTODOS DE ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DO LÁTEX NA TINTA IMOBILIÁRIA

4.11.2.1 Viscosidade

Após o látex ter sido misturada a pasta de pigmento e o pH ajustado para 8,5, a tinta foi deixada em repouso para equilíbrio de sistema por 24 horas e por um mês para que a viscosidade fosse medida. O spindle usado foi 6 com 100 RPMs.

Equipamento – Viscosímetro Brookfield DII plus PRO. **ASTM Teste Method Nº. D 2196**, conforme figura 22.

4.11.2.2 Brilho da Tinta

Após 24 horas de equilíbrio do sistema a tintas foi aplicada com aplicador Dow Látex aplicador em um filme de PVC negro código 903/138/P2 com uma espessura de 10 microns e deixada secar por uma semana a temperatura ambiente.

Equipamento - BYK Gardner equipment. **ASTM Method Nº D 523**

4.11.2.3 Resistência a Lavabilidade

Após 24 horas de equilíbrio do sistema as tintas foram aplicadas em leneta de PVC negro e deixadas secar por uma semana a temperatura ambiente. Após este período as tintas foram lavadas em um equipamento próprio para lavabilidade do fabricante Sheer modelo com duas canaletas. Inicialmente adicionando 25 ml de uma solução de sabão com abrasivo a base de sílica e a cada 500 ciclos uma nova carga de solução foi adicionada.

Equipamento - Sheer Wet Abrasion Scrub Tester e escova de código 930/150/P. **ASTM Method No. D 2486**

Capítulo 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 INTRODUÇÃO

Os resultados obtidos neste trabalho nos permitem ter uma idéia clara das características e benefícios relacionados com a utilização deste novo surfactante sulfosuccinato que a Cytec trouxe para o mercado como substituto aos APEs.

As diferentes formulações alterando a composição com monômeros insolúveis e posteriormente com mistura de solúveis e insolúveis, nos possibilitaram o estudo do comportamento dos surfactantes utilizados neste trabalho e nos esclarece como podemos obter melhores propriedades com estes resultados.

Iniciaremos com a descrição das características obtidas no látex e posteriormente discutiremos os benefícios obtidos na tinta imobiliária com o uso destes látex.

Os resultados são surpreendentes e nos revelam dados muito importantes como veremos a seguir.

5.1.1 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DO LÁTEX

5.1.2 TEMPO DE INICIAÇÃO

Neste trabalho foi escolhido o processo de formação de semente no início da polimerização com a presença de pequena quantidade de monômeros e surfactante. O tempo de iniciação para a formação da semente foi diferente para os diferentes tipos de surfactante. Para os surfactantes do tipo sulfosuccinato foi observado que após 10 minutos depois de alimentado a carga inicial no reator já se observou um aumento de temperatura exotérmica de reação com formação de um látex branco leitoso enquanto que para o surfactante do tipo nonil fenol etoxilado sulfatado o tempo foi um pouco maior ao redor de 15 minutos. Não houve diferença entre os tempos de iniciação entre os três tipos de sulfosuccinatos, apenas para o tipo nonil fenol etoxilado sulfatado.

5.1.3 EXOTERMIA NA INICIAÇÃO

A exotermia na iniciação do processo de polimerização observado foi como esperado apenas no início da polimerização para a formação da semente para todos os tipos de surfactante e para todas as formulações. Não ocorreu excesso de refluxo para nenhuma das formulações. A temperatura de exotermia foi ao redor de 80°C a no máximo 82°C.

5.1.4 CONVERSÃO

A conversão é um fator importante da polimerização em emulsão pois constata a perda ou não de monômeros durante o processo. Ela pode ser avaliada com equipamento específico como o calorímetro que mede a reatividade dos monômeros durante a polimerização. No nosso caso não foi possível, pois a Cytac não possui este equipamento no laboratório onde foram realizadas as polimerizações. Então, a forma disponível foi através da medida dos insolúveis. Abaixo mostramos os resultados obtidos nesta experiência.

5.1.5 INSOLÚVEIS

Os insolúveis foram obtidos neste trabalho filtrando o látex retirado do reator após o processo de polimerização também definido como grumo, e a retirada dos resíduos aderidos nas paredes do reator em virtude do processo. O material seco e pesado é comparado com o total de matéria prima utilizada. O cálculo desta perda de produto é considerado o valor de insolúveis. Como podemos observar na figura abaixo os resultados foram distintos para os diferentes tipos de surfactante.

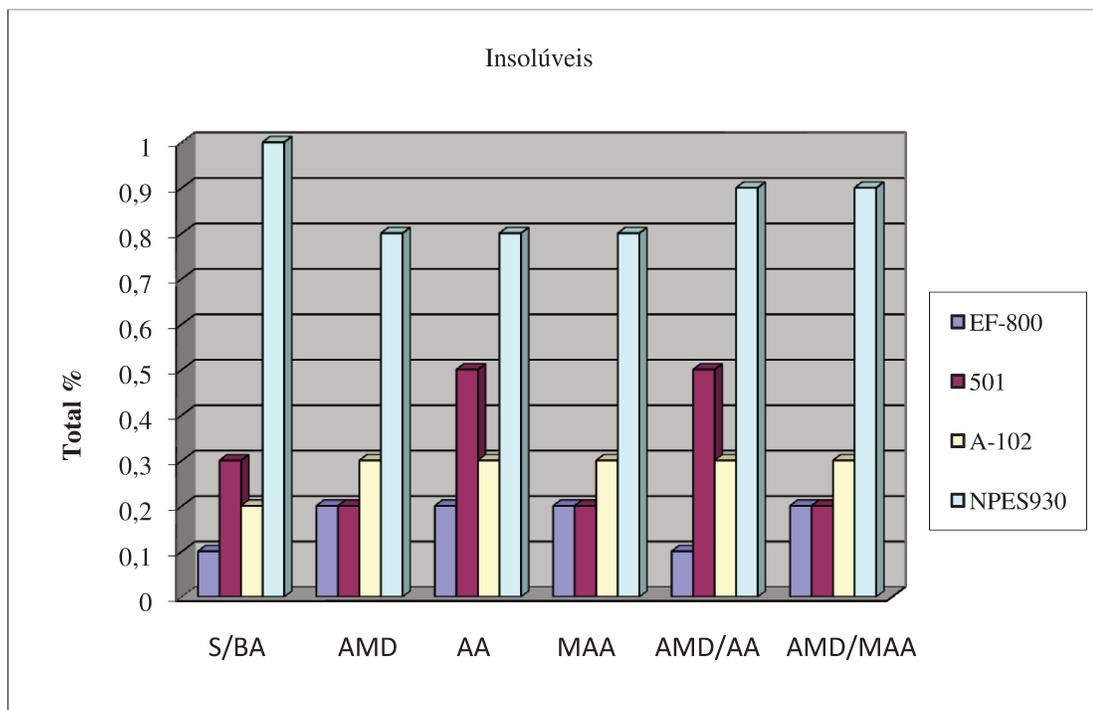


Figura 24 – Insolúveis .

Podemos observar que existe uma afinidade entre os monômeros e os surfactantes. Se observarmos as diferentes formulações veremos que alguns monômeros podem gerar um nível de insolúveis mais alto que outros. A presença do ácido acrílico sozinho ou combinado com acrilamida gerou o mais alto nível de insolúveis que os outros sistemas. Isto ocorre porque o ácido acrílico tem uma estrutura menor que a acrilamida ou o ácido metacrílico, formando oligômeros de maior massa molecular. No momento de disputar por um espaço na superfície da partícula tem maior dificuldade por esta razão se perde como precipitado durante o processo. Podemos observar também que o surfactante mais afetado com a presença destes oligômeros de ácido acrílico foi o nonil fenol etoxilado sulfatado de 9 unidades de etoxilação que com sua estrutura também disputa por um espaço na superfície da partícula. S tipo sulfosuccinato não sofrem tanto este efeito por possuir uma estrutura linear.

O Aerosol EF-800 foi o mais eficiente na prevenção de geração de insolúveis. Foi o que apresentou o menor nível de insolúveis mesmo com a presença dos oligômeros a base de ácido acrílico. Isto demonstra claramente a eficiência do produto por sua

afinidade com monômeros solúveis muito solúveis em água. Esta característica se traduz como eficiência de produção reduzindo o tempo necessário para a limpeza do reator após cada processo.

5.1.6 TAMANHO DE PARTÍCULA

O tamanho de partícula é diretamente influenciado pelo tipo de surfactante, sua estrutura e a quantidade utilizada. Neste trabalho pudemos observar que também a presença de determinados tipos de monômeros e combinações destes podem afetar e influenciar o tamanho da partícula e sua distribuição.

Os monômeros insolúveis já por sua insolubilidade tendem a gerar tamanho de partícula menor. Os monômeros solúveis em água como formam os oligômeros na fase aquosa e migram para as partículas em crescimento onde acaba por permanecer na sua superfície como surfactante em "situ" e acabam por relaxar a partícula aumentando seu tamanho.

Os surfactantes por sua vez dependem de sua natureza para gerar maior ou menor tamanho de partícula. No caso do surfactante sulfosuccinato como apresenta caráter aniônico e não iônico tende a formar tamanho de partícula intermediário entre o aniônico e o não iônico como veremos na figura abaixo.

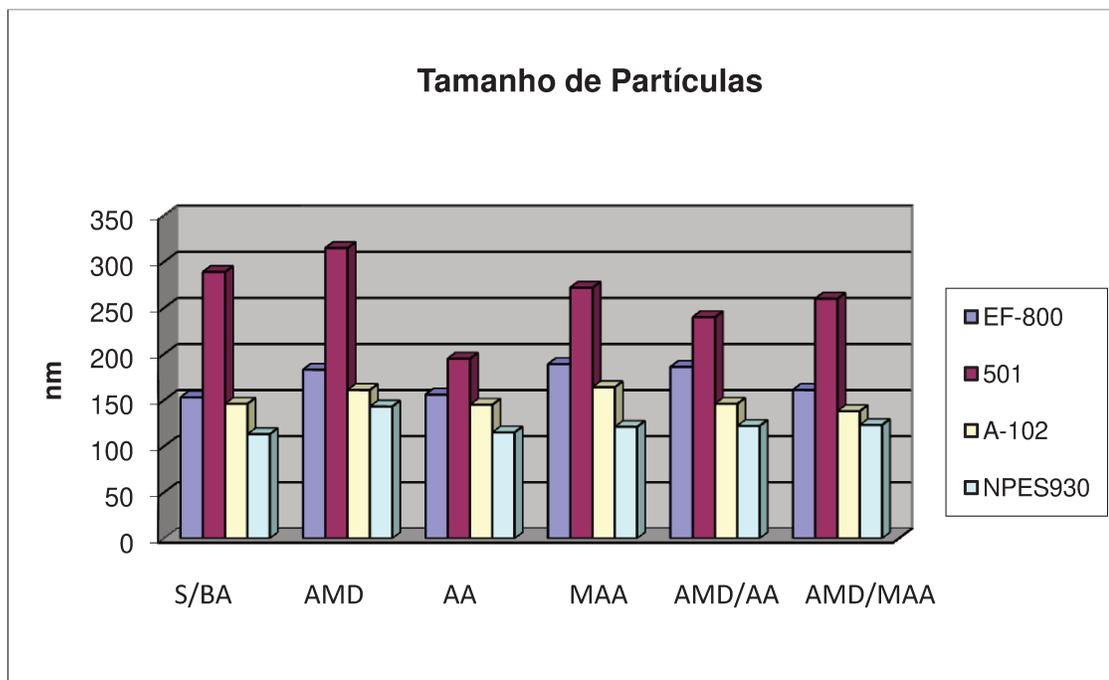


Figura 25 - Tamanho de Partícula.

Podemos observar que o nonil fenol etoxilado sulfatado foi o que apresentou o menor tamanho de partícula entre todos os outros tipos de surfactante mesmo com diferentes tipos de composição monomérica.

Já os surfactantes do tipo sulfosuccinato apresentaram resultados muito distintos entre si nas formulações idênticas. Isto é explicado pela estrutura diferenciada entre a família dos sulfosuccinatos. O radical R maior ou menor foi responsável por uma disposição diferente na superfície da partícula. O tipo A-102 apresentou resultados muito próximos ao nonil fenol etoxilado sulfatado enquanto o 501 foi o que gerou o maior tamanho comparado com os outros.

O Aerosol EF-800 produziu um tamanho de partícula ao redor de 150 a 180 nm dependendo da composição monomérica da formulação. Isto demonstra que apesar de apresentar um tamanho de partícula um pouco maior que o nonil fenol etoxilado sulfatado com pequena quantidade a mais é possível chegar ao mesmo nível de redução de tamanho de partícula. Isto também demonstra que se trata de um produto versátil e de fácil ajuste para o processo de látex.

5.1.7 DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA

Muito se fala em tamanho de partícula, mas pouco se observa na sua distribuição. Neste projeto foi possível observar que o tamanho de partícula é importante, mas não menos importante é a sua distribuição. Veremos que apesar de haver uma diferença de tamanho de partícula para cada combinação de monômeros, a distribuição para o surfactante do tipo sulfosuccinato, apresenta curvas estreitas de distribuição de tamanho de partícula, mostrando que é uma característica desta estrutura de surfactante. O surfactante do tipo nonil fenol etoxilado sulfatado produziu curvas mais largas com todos os tipos de combinação de monômeros utilizados, produzindo uma variação muito maior na distribuição de tamanho de partículas. Os resultados podem ser observados nas curvas da figura abaixo.

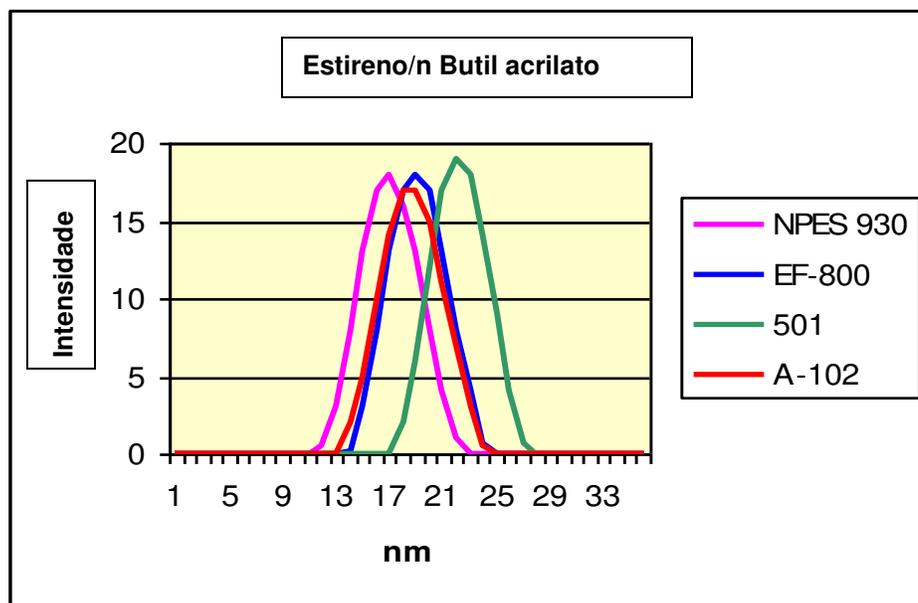


Figura 26 - Distribuição do Tamanho de Partícula com monômeros insolúveis.

Podemos observar que as curvas têm praticamente a mesma intensidade, sendo que somente o surfactante sulfosuccinato A-501 foi levemente superior. As curvas estão ligeiramente deslocadas entre nonil fenol etoxilado sulfatado e os sulfosuccinatos.

Mas claramente se pode observar que a curva pertencente ao Aerosol EF-800 foi a mais estreita entre todos os surfactantes.

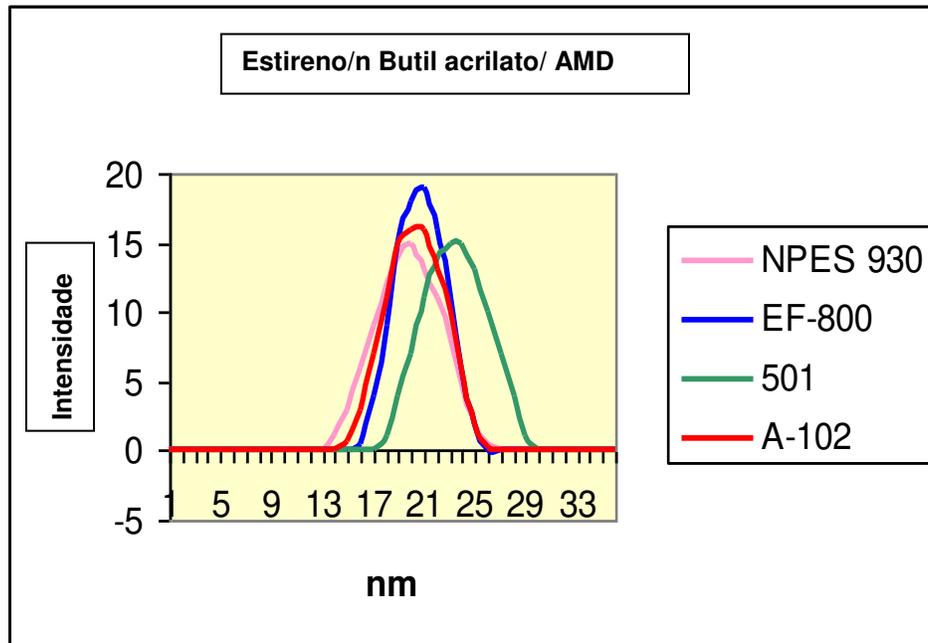


Figura 27 – Distribuição do tamanho de Partícula com monômeros insolúveis e solúveis.

Podemos observar que as curvas com a presença do monômero solúvel mudou bastante para cada tipo de surfactante. Neste caso a curva de maior intensidade foi para o surfactante Aerosol EF-800, para os outros foi muito próxima umas das outras. As curvas novamente estão ligeiramente deslocadas entre nonil fenol etoxilado sulfatado e os sulfosuccinatos. mas com menor diferença que a anterior. Mas novamente se pode observar que a curva pertencente ao Aerosol EF-800 foi a mais estreita entre todos os surfactantes e a menos afetada quanto à presença do monômero solúvel como ocorreu com os outros.

Veremos a seguir como estas diferenças refletem nas propriedades de tinta imobiliária.

5.1.8 VISCOSIDADE DO LÁTEX

A viscosidade é uma propriedade muito importante na área de tintas imobiliárias. Ela está diretamente ligada ao látex utilizada para a formulação da mesma. A emulsão obtida deve ter uma viscosidade ideal para a incorporação dos pigmentos e cargas e ser mantida durante um longo período chamado tempo de prateleira que assegura ao fabricante e ao dono de loja a estabilidade do produto.

Na área de polimerização em emulsão a viscosidade é uma propriedade totalmente relacionada com a presença de surfactantes e suas interações. Sejam elas entre dois ou mais surfactantes presentes na formulação, o surfactante e os oligômeros formados no processo ou ainda se for o caso da presença de um protetor coloidal. Estas interações muitas vezes geram o aumento da viscosidade do látex com o tempo. Isto faz com que as indústrias de látex necessitem de um longo período de pesquisa para ajustar o surfactante na produção da emulsão e que a mesma se ajuste as matérias primas selecionadas para aplicação de tintas imobiliárias. Por esta razão quando um novo surfactante é oferecido o fabricante do produto deve estar preparado para fazer muitas polimerizações e formulações de tintas para conhecer o comportamento do produto e assegurar que o período de ajuste do mesmo nas formulações do usuário seja o menor possível. Existe uma forte resistência a mudança de surfactantes na área de polimerização em emulsão para a área de tintas imobiliárias.

Einstein e muitos outros colaboradores demonstraram que a viscosidade depende do tamanho das partículas, sua forma e sua distribuição. Por esta razão poderemos observar que os resultados obtidos e mostrados nos itens anteriores já se refletem na propriedade de viscosidade.

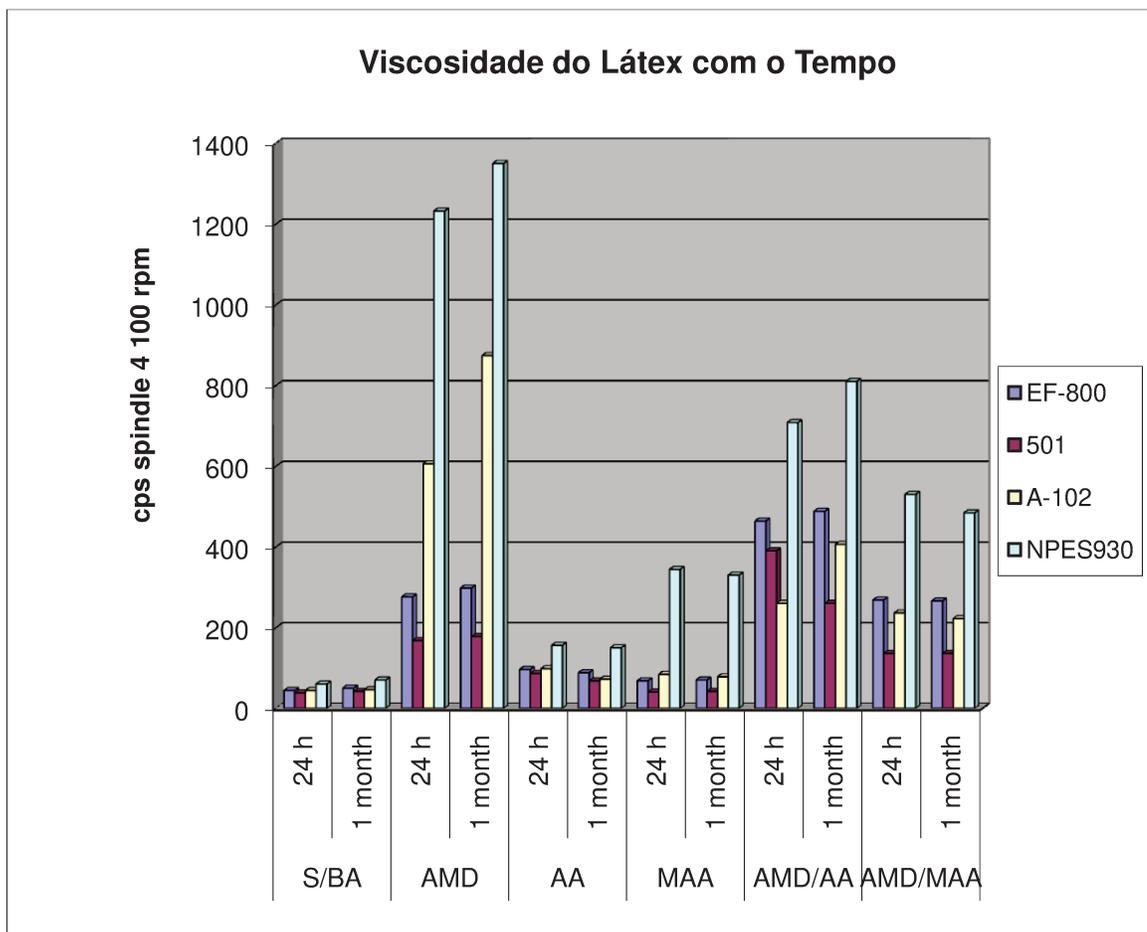


Figura 28 - Viscosidade Brookfield do Látex.

Podemos observar pelo resultado da viscosidade que a presença de monômeros solúveis em água influenciou a viscosidade, isto já era esperado, pois vimos que houve também grande influência no tamanho de partícula e sua distribuição.

O monômero que mais influenciou na viscosidade foi a acrilamida. Este monômero forma oligômeros que quando dissolvidos na fase aquosa se comportam como espessantes. Então este aumento de viscosidade é esperado inicialmente mas o que se deseja é que não aumente com o tempo depois de armazenado.

Este monômero é utilizado com a finalidade de melhorar a estabilidade mecânica ou seja melhorar o equilíbrio e manutenção da estabilidade da emulsão. Sua presença

não permite que as partículas precipitem. Deve ser observado que quando combinado com outros monômeros pode continuar aumentando a viscosidade e isto é indesejável.

No caso dos surfactantes ficou claro que ele também é mais ou menos afetado pela presença da acrilamida. Em alguns casos a viscosidade aumentou consideravelmente em apenas um mês depois de polimerizado. No caso do surfactante nonil fenol etoxilado sulfatado a presença dos monômeros solúveis em água fez com que apresentasse viscosidade maior em todos os sistemas. A explicação para este fenômeno se deve a sua estrutura que compete por um espaço na superfície da partícula quando da chegada dos oligômeros na partícula em crescimento. Esta parte da macromolécula passa a agir como um surfactante não iônico na superfície da partícula aumentando assim a viscosidade. No caso dos surfactantes do tipo sulfosuccinato devido a sua estrutura linear conseguem estar dispostos na superfície da partícula com os oligômeros, mas a viscosidade não aumenta tão drasticamente como para o outro surfactante. Mais importante não altera a viscosidade com o tempo como ocorre com o surfactante nonil fenol etoxilado sulfatado que não consegue manter a viscosidade estável com o tempo.

Entre os surfactantes do tipo sulfosuccinato o Aerosol EF-800 mostrou sua versatilidade em apresentar mais baixa viscosidade e mantê-la com o tempo. A vantagem de uma viscosidade mais baixa está no fato de ser possível o aumento de cargas e pigmentos ou ainda o aumento de sólidos da emulsão. Estas duas propriedades são muito buscadas na área de tintas imobiliárias.

5.1.9 MASSA MOLAR

A massa molar não é muito utilizado na área de polimerização em emulsão já que a macromolécula está contida nas partículas. Quando ocorre a fusão das partículas e formação do filme as macromoléculas apenas tocam suas extremidades, pois o processo de formação de filme ocorre em um tempo muito curto para que as mesmas possam sair de sua forma esférica.

A massa molar estudada neste trabalho foi apenas com o objetivo de observar o comportamento deste novo surfactante sulfosuccinato e os oligômeros formados pelos monômeros solúveis na fase aquosa.

Como se trata de um trabalho da substituição do surfactante nonil fenol etoxilado sulfatado por um surfactante do tipo sulfosuccinato foram colhidos apenas os resultados destes dois tipos como uma referência e colocados na tabela onde poderemos observar algumas informações interessantes sobre este novo surfactante.

Tabela 6 – Massa Molar dos látex

SURFACTANT	Mn	Mw	Mz
S/A			
EF-800	27,000	292.000	730.000
NPES 930	30,000	414.000	955.000
S/A/AMD			
EF-800	10,000	328,000	891,000
NPES 930	11,000	288,000	803,000
S/A/AA EF-800	15,000	290,000	666,000
NPES 930	18,000	270,000	741,000
S/A/MAA EF-800	13,000	250,000	646,000
NPES 930	16,000	230,000	751,000
S/A/AMD/AA EF-800	16,000	350,000	782,000
NPES 930	19,000	320,000	980,000
S/A/AMD/MAA			
EF-800	54,000	540,000	928,000
			1010,00
NPES 930	49,000	540,000	0

Na tabela acima podemos observar que o surfactante sulfosuccinato gera um Mn menor que o surfactante nonil fenol etoxilado sulfatado. Isto pode significar que sua eficiência maior ao receber os oligômeros formados pelos monômeros solúveis na fase aquosa ao invés de competir com os mesmos. Esta competição pode ser também confirmada pelo nível de insolúveis.

Vamos confirmar esta informação com os dados de Mw pois os resultados para o Aerosol EF-800 mostram que as macromoléculas formadas com a presença deste surfactante foram maiores que as obtidas com o Aerosol NPES. Isto mostra que a formação de filme com a emulsão cujo surfactante é o EF-800 terá uma compactação das partículas melhor que com o NPES, pois o sulfosuccinato tem tamanho de partícula e sua distribuição estreita, têm alto nível de umectação por sua baixa tensão superficial propriedades muito interessantes na área de revestimento.

Já Mz no caso das polimerizações em emulsão não são importantes por estarem emaranhadas com as outras cadeias e não conseguem pelo pouco tempo de formação de filme colaborar por sua pouca mobilidade devido ao seu tamanho.

Concluimos que o EF-800 apresentou características de massa molar interessantes na substituição do NPES para a aplicação de tintas imobiliárias por sua versatilidade na formação de filme.

5.1.10 ESTABILIDADE DO LÁTEX NA TINTA COM O TEMPO

A viscosidade do látex como vimos no item viscosidade do látex é muito importante, principalmente quando temos que garantir a durabilidade da tinta imobiliária com o tempo de prateleira. Por esta razão o comportamento do látex quando já foi formulado deve apresentar as mesmas características se possível na tinta imobiliária.

É importante saber que existem diferenças entre o mercado americano, europeu, asiático e latino quando o assunto é tinta imobiliária. Isto ocorre por uma série de diferenças culturais. Os americanos preferem tintas com viscosidade baixa, que não escorrem na parede e que não gerem respingos no momento da aplicação, então o tipo de espessante é o associativo. Os europeus preferem viscosidades baixas ou medias

que apresentem um comportamento reológico de aumento de viscosidade instantâneo quando aplicadas, este tipo de comportamento é dos espessantes do tipo celulósicos modificados. Os asiáticos preferem sistemas de mais alta viscosidade e utilizam apenas os espessantes celulósicos básicos. Os latinos em especial o Brasil tem um conceito mais exigente de comportamento de viscosidade criada pela cultura de que quanto mais viscoso mais eficiente. Por esta razão são utilizados os espessantes celulósicos básicos. Por outro lado, o mercado brasileiro também tem um conceito de que a tinta deve ser plástica e ter um excelente nivelamento e fluidez. Então, para ajustar este comportamento aos sistemas espessados com os celulósicos é adicionado o espessante associativo para ajustar a viscosidade e o comportamento final da tinta.

Neste trabalho para que não houvesse qualquer dúvida em relação ao comportamento da tinta com o que é usada no mercado uma empresa desta área preparou o que chamamos de pasta de pigmento que é a formulação da tinta pronta faltando apenas o látex e o espessante. Nas figuras abaixo podemos observar os resultados obtidos nas formulações de tintas imobiliárias e as diferenças de viscosidade com os diferentes tipos de espessante.

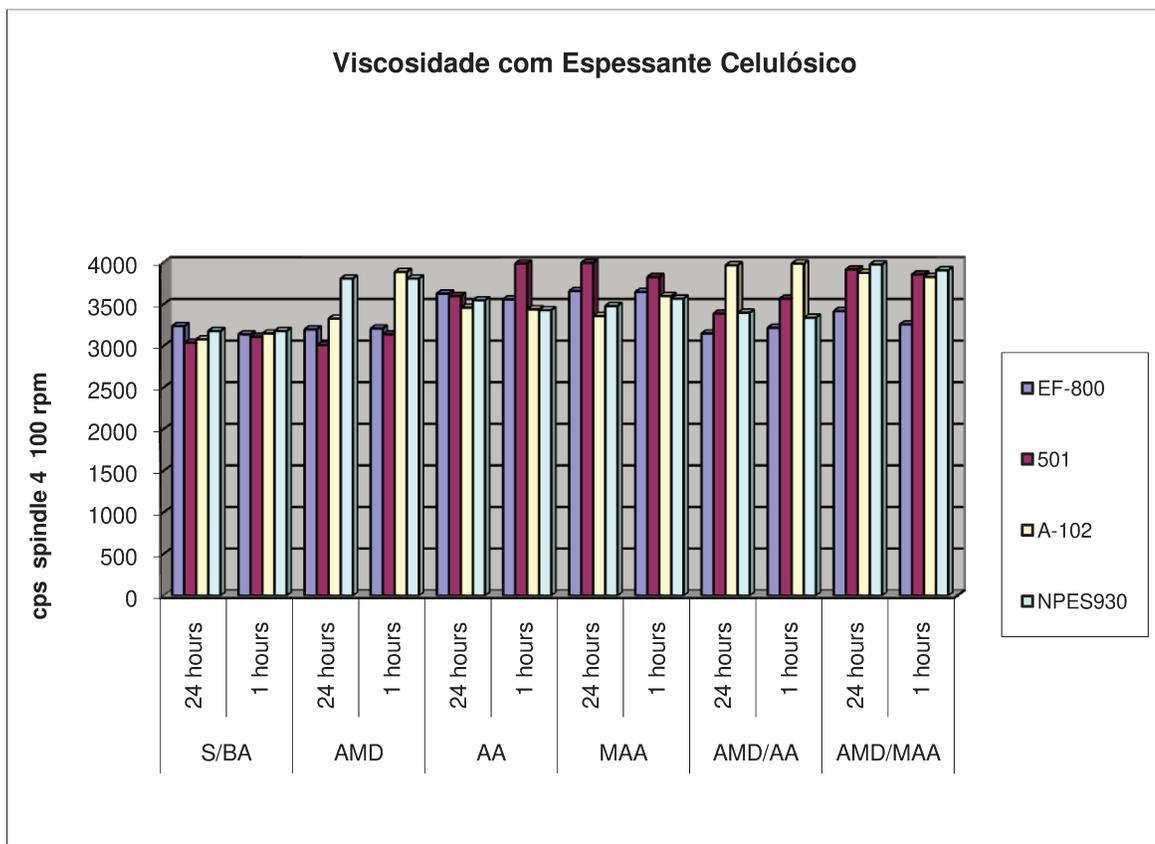


Figura 29 - Viscosidade das tintas com Espessante Celulósico

Podemos observar na figura que as características de viscosidade obtidas no látex se mantêm depois das tintas formuladas. Existe a influência da presença dos monômeros solúveis em água como ocorreu já nas emulsões. Por outro lado observamos que mesmo entre os sulfosuccinatos ocorreram algumas alterações de viscosidade em alguns casos. Isto ocorre devido a interação das cadeias celulósicas com a superfície das partículas do látex. Esta interação pode ser maior ou menor dependendo dos radicais presentes no surfactante.

Interessante observar que para o surfactante nonil fenol etoxilado sulfatado não houve muita interação entre o surfactante e o espessante mantendo basicamente a viscosidade 24 horas e um mês praticamente a mesma. Quando apresentou viscosidade mais alta a manteve com o tempo.

Para o Aerosol EF-800 ocorreu exatamente o mesmo fenômeno, manteve a viscosidade de 24 horas e um mês exatamente a mesma. A diferença básica foi a de que o EF-800 apresenta uma viscosidade mais baixa que o NPES. Isto é um sinal de que a umectação dos pigmentos e cargas foi melhor e que por esta razão como já mencionado anteriormente ajuda na incorporação de maior teor cargas e pigmentos.

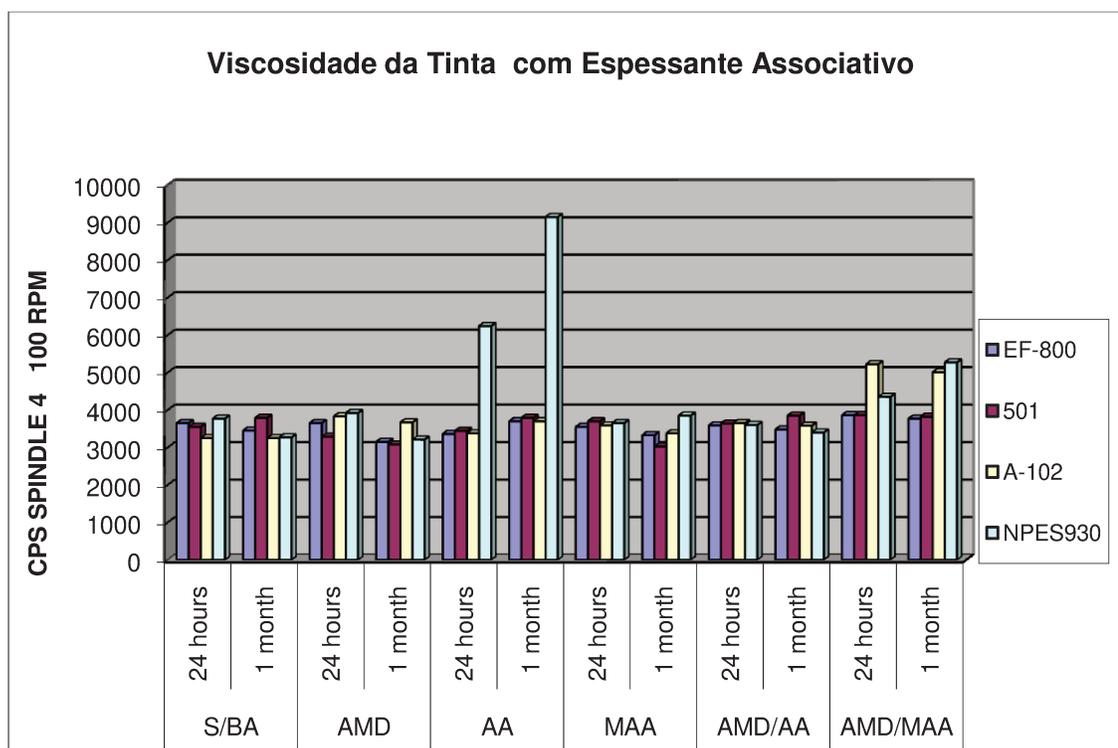


Figura 30 - Viscosidade das tintas Espessante Associativo

Podemos observar na figura acima que as características de viscosidade para os surfactantes do tipo sulfosuccinato novamente apresentam as mesmas obtidas no látex depois das tintas formuladas. Novamente observamos que existe a influência da presença dos monômeros solúveis em água como ocorreu já nas emulsões. Neste sistema com espessante associativo, no entanto, os sulfosuccinatos não apresentaram tanta variação de viscosidade como com espessante celulósico. A interação mais chamativa apenas aparece quando ocorre a combinação de acrilamida com ácido metacrílico com o Aerosol A-102. Esta interação pode ser entendida como uma maior

associação dos grupos alcoólicos deste surfactante com esta combinação de monômeros solúveis.

Novamente se pode observar que para o surfactante nonil fenol etoxilado sulfatado não houve muita interação entre o surfactante e o espessante exceto para o ácido acrílico, mantendo basicamente a viscosidade 24 horas e um mês praticamente a mesma. No caso dos sistemas compostos com o oligômero de ácido acrílico podemos observar uma alteração significativa. Isto se explica pelo fato do espessante associativo também ser uma macromolécula de baixo peso molecular derivado deste monômero. Então, podemos perceber que há a presença de certa quantidade deste oligômero disputando ou se associando com o espessante de mesma natureza.

Novamente para o Aerosol EF-800 ocorreu exatamente o mesmo fenômeno, a viscosidade de 24 horas e um mês foi mantida exatamente igual. Confirmando novamente que o EF-800 apresenta uma viscosidade mais baixa que o NPES com a vantagem de não apresentar esta forte interação com o espessante associativo. Com isto se pode observar a umectação dos pigmentos e cargas e um melhor controle reológico.

5.1.11 BRILHO DA TINTA

O brilho é uma propriedade que está relacionada com a formação da película de tinta sobre o substrato. No caso da tinta arquitetônica esta propriedade é comprometida pela presença de um alto nível de pigmentos e cargas necessárias como película decorativa e protetora. Para tornar esta propriedade ainda mais complexa nesta aplicação, os substratos em geral são muito irregulares e muito absorventes.

Em todos os livros que tratam de revestimentos e citam as tintas arquitetônicas sempre se menciona que o látex tem uma grande influência na propriedade de brilho. Em geral confirmam que para esta propriedade é necessário um látex de tamanho de partícula bem pequeno para a obtenção de alto brilho. No entanto, neste trabalho

podemos observar que o tamanho de partícula somente não determinou a brilho, mas sim a distribuição de tamanho de partícula estreita.

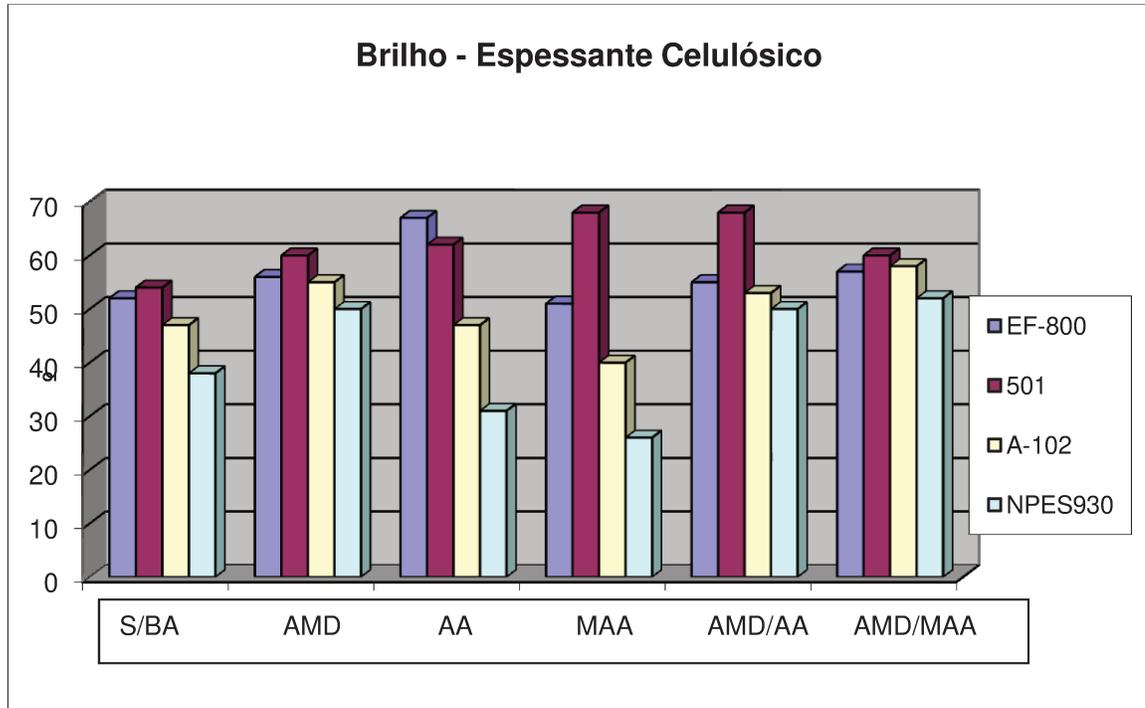


Figura 31 - Brilho da Tinta com Espessante Celulósico

Podemos observar que o surfactante nonil fenol etoxilado sulfatado apesar de apresentar o menor tamanho de partículas entre todos os surfactantes não apresenta o brilho esperado. Isto pode ser explicado pela curva de distribuição de tamanho de partículas que para este surfactante foi o que apresentou a curva mais larga.

Para os surfactantes do tipo sulfosuccinato todos apresentaram valores altos de brilho, pois todos apresentam curvas estreitas embora com partículas maiores.

No caso em especial do Aerosol EF-800 fica claro que a característica da curva mais estreita entre todos os sulfosuccinatos também se mostra nesta propriedade. Este surfactante surpreendeu com o alto nível de brilho comparado ao Aerosol NPES em

todos os sistemas de monômeros solúveis e insolúveis combinados com espessante celulósico.

Isto demonstra que existe mais uma vantagem do Aerosol EF-800 em relação ao NPES o que o torna uma excelente opção para a substituição do NPES.

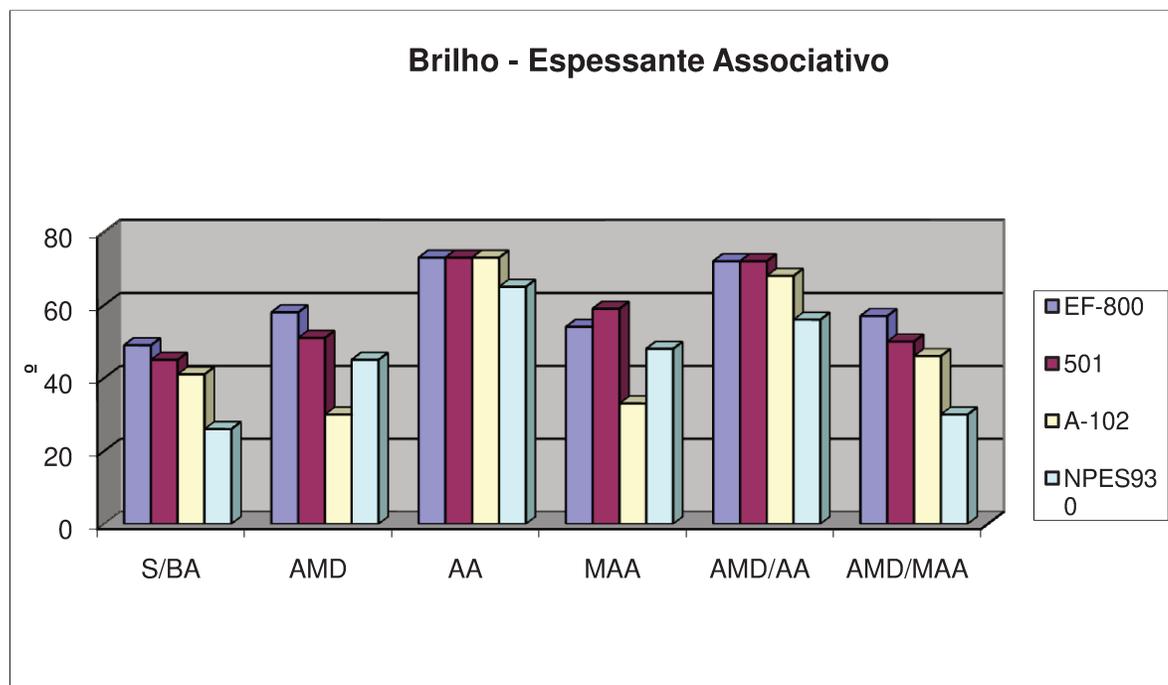


Figura 32 - Brilho da Tinta Espessante Associativo

Podemos observar novamente que o surfactante nonil fenol etoxilado sulfatado apesar de apresentar o menor tamanho de partículas entre todos os surfactantes não apresenta o brilho esperado. Comprovando que a curva de distribuição de partículas que para este surfactante foi o que apresentou a curva mais larga o prejudicou no resultado final.

Para os surfactantes do tipo sulfosuccinato todos apresentaram valores mais altos de brilho que para o NPES, pois todos apresentam curvas muito estreitas embora com partículas maiores. Novamente o Aerosol EF-800 demonstrou que a característica da curva mais estreita entre todos os sulfosuccinatos resultou num valor maior que os

outros. Este surfactante surpreende com o alto nível de brilho comparado ao Aerosol NPES em todos os sistemas de monômeros solúveis e insolúveis combinados com espessante associativo também.

Isto novamente demonstra que existe mais uma vantagem do Aerosol EF-800 em relação ao NPES o que o torna uma excelente opção para a substituição do NPES.

5.1.12 RESISTÊNCIA À LAVABILIDADE

A resistência a lavabilidade é uma das propriedades mais importantes na aplicação em tintas imobiliárias. Isto se deve ao fato destas tintas serem aplicadas na parte exterior ou ainda em substratos que sofrem muito com a presença de umidade. É uma propriedade muito difícil de ser obtida, pois quando se está formulando a emulsão são utilizados aditivos que apresentam solubilidade em água infinita. Temos o bicarbonato de sódio como buffer, o iniciador que em geral é o persulfato de amônio, de sódio ou de potássio, os surfactantes que sejam quais forem suas estruturas sempre apresentam solubilidade em água e ainda os espessantes presentes na tinta. Todos estes ingredientes não evaporam e permanecem na formação do filme de revestimento. Como são solúveis tornam o filme sensível a água e umidade. Então, a busca de uma formulação que apresente maior resistência a água é o objetivo de grande pesquisa na área de tintas imobiliárias. Para tornar a situação mais dramática e difícil para quem produz os surfactantes várias são as publicações em livro e artigos técnicos onde se coloca ênfase de que o principal causador da perda desta propriedade é a presença do surfactante.

Na verdade neste trabalho pudemos observar que a utilização de monômeros solúveis em água foi na verdade o grande causador da perda desta propriedade. Certamente nem todo tipo de monômero solúvel em água reduz da mesma forma a lavabilidade. Cada um, dependendo de sua estrutura, afetará mais ou menos esta propriedade. Como poderemos observar nas figuras a seguir.

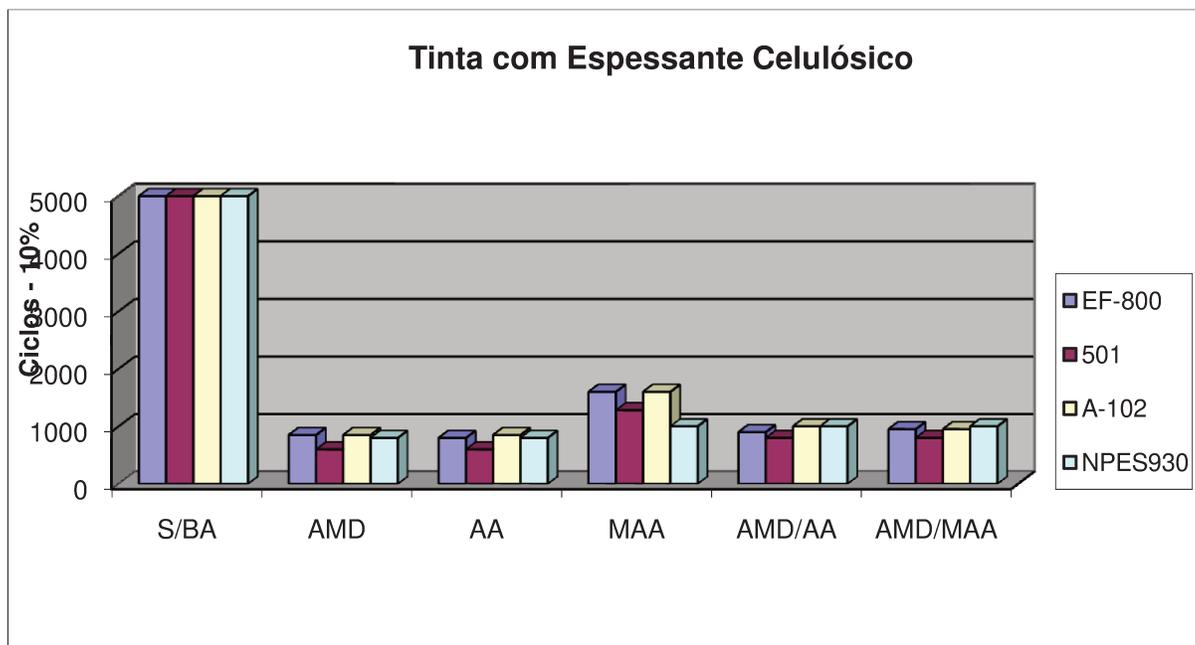


Figura 33 - Resistência à Lavabilidade com Espessante Celulósico

Podemos observar que o valor de resistência à lavabilidade foi claramente diferente para os sistemas com monômeros insolúveis. Para todos os surfactantes o resultado foi de 5000 ciclos e nenhuma tinta foi afetada pelo sabão abrasivo utilizado.

No caso dos monômeros solúveis em água podemos observar que houve uma redução drástica e variável dependendo do tipo de monômero utilizado. Nestas tintas onde o espessante utilizado foi o celulósico o sistema que apresentou a menor resistência à lavabilidade foi com ácido acrílico seguido do sistema com acrilamida. O surfactante que mais sofreu nestes dois sistemas foi o Aerosol 501 provavelmente por seu tamanho de partícula extremamente grande.

Nos sistemas com monômeros solúveis o surfactante que apresentou a melhor resistência à lavabilidade foi o Aerosol EF-800. Apresentou resultados semelhantes ao NPES e resultado acima com a presença de ácido metacrílico. Neste caso o EF-800 torna-se um candidato a substituição do NPES.

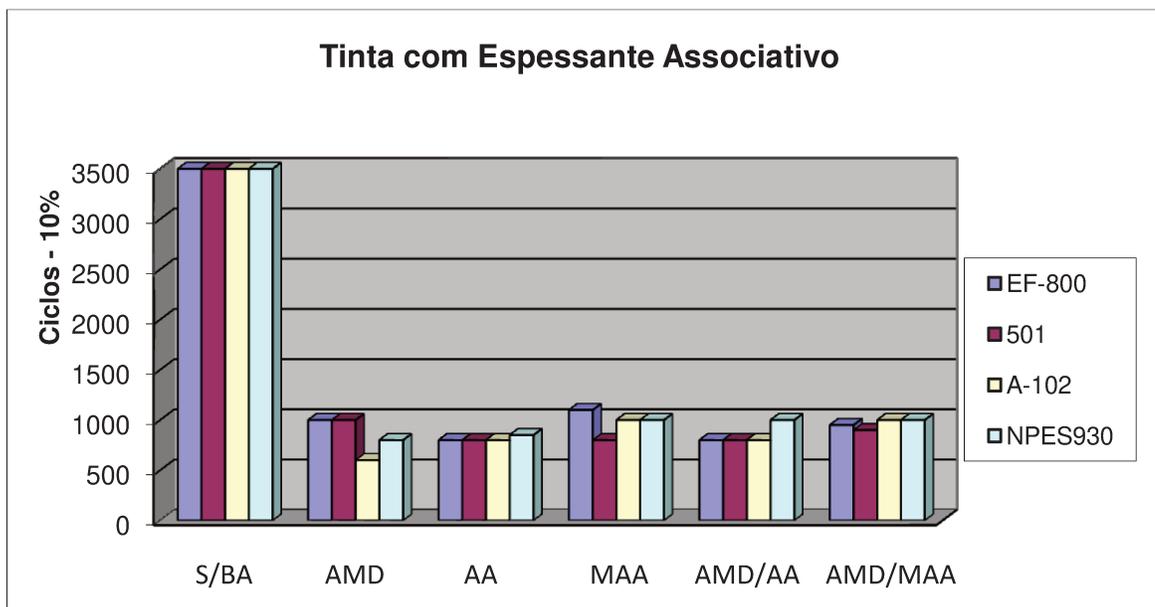


Figura 34 - Lavabilidade em Tintas formuladas com os vários látex com Espessante Associativo

O espessante associativo é tido como um produto excelente para a obtenção da viscosidade desejada mas criticado por ter peso molecular menor que o espessante celulósico e por esta razão teoricamente menos resistente a lavabilidade.

Neste projeto podemos observar que novamente a interação entre as várias matérias primas pode resultar em dados diferentes dos esperados.

Novamente podemos observar que o valor de resistência à lavabilidade foi claramente diferente para os sistemas com monômeros insolúveis. Para todos os surfactantes o resultado foi de 5000 ciclos e nenhuma tinta foi afetada pelo sabão abrasivo utilizado.

No caso dos monômeros solúveis em água podemos observar novamente que houve uma redução drástica e variável dependendo do tipo de monômero utilizado. Nestas tintas onde o espessante utilizado foi o associativo o sistema que apresentou a menor resistência à lavabilidade foi com ácido acrílico. O sistema com acrilamida apresentou resultado mais baixo apenas para um tipo de surfactante sulfosuccinato o

Aerosol A-102. O surfactante Aerosol 501 surpreendeu em termos de resistência à lavabilidade, pois acompanhou os resultados excelentes do Aerosol EF-800.

Nos sistemas com monômeros solúveis o surfactante que apresentou a melhor resistência à lavabilidade foi o Aerosol EF-800 acompanhado muito próximo do Aerosol 501. Apresentou resultados semelhantes ao NPES e apenas com leve diferença no sistema onde o ácido acrílico foi combinado com a acrilamida. Novamente o Aerosol EF-800 torna-se um candidato para a substituição do NPES.

Capítulo 6 CONCLUSÃO

6.1 INTRODUÇÃO

As Polimerizações foram realizadas utilizando o mesmo tipo de processo de alimentação ou semi-contínuo. Os equipamentos foram exatamente os mesmos. As matérias primas foram as mesmas apenas alterando o tipo de surfactante. O preparo da pré-emulsão e da carga inicial do reator e do catalisador para posterior alimentação foram as mesmas. Desta forma foi garantida que qualquer mudança observada no látex ou na tinta formulada posteriormente foi única e exclusivamente influenciada pela presença dos surfactantes.

Iniciando pela pré emulsão foi possível observar que o Aerosol NPES 930 gerou a maior viscosidade se comparado com os tipo sulfosuccinatos dificultando o bombeamento da mesma. Os Aerosol A-102 e o Aerosol 501 apresentaram uma viscosidade ideal para o bombeamento da pré-emulsão. O Aerosol EF-800 apresentou uma deficiência nesta propriedade, pois não permite uma pré-emulsão estável, sendo necessário uma agitação constante durante todo o período de alimentação da pré-emulsão.

O tempo de iniciação foi igual para todos os surfactantes.

A exotermia na iniciação apresentou temperaturas sem muita variação e totalmente comparáveis ao nonil fenol etoxilado sulfatado.

O tamanho de partícula e sua distribuição foram totalmente controlados pelos tipos sulfosuccinatos como era esperado. As alterações foram resultado da presença de monômeros solúveis em água e a combinação dos mesmos, pois permitiram uma relaxação da partícula. O Aerosol NPES 930 apresentou o menor tamanho de partícula, mas o Aerosol EF-800 apresentou a curva mais estreita embora com tamanho maior.

A formação de insolúveis foi algo de grande surpresa. O Aerosol EF-800 apresentou o menor nível de insolúveis totais demonstrando ser muito eficiente mesmo quando em presença de monômeros muito solúveis em água.

A viscosidade também foi surpreendente, pois não somente foi influenciada pelo surfactante principal mas sofreu com a presença de monômeros solúveis em água que formaram surfactantes “in situ” na superfície da partícula modificando o comportamento da viscosidade. A tinta formulada com estes látex ainda surpreendeu mais ainda, pois em alguns casos aumentou e em outros diminuiu com o tempo dependendo do tipo de monômero solúvel em água. Foi possível notar que em alguns casos há uma disputa do surfactante com os oligômeros na superfície da partícula e em outros casos houve uma acomodação dos oligômeros e surfactantes com o tempo diminuindo a viscosidade. O Aerosol EF-800 foi o surfactante que apresentou a viscosidade mais baixa e estável durante o tempo avaliado do látex e posteriormente da tinta arquitetônica. Com isto garantindo o tempo de vida útil de uma forma ou de outra.

A distribuição de tamanho de partícula foi a grande surpresa neste trabalho. Como foram utilizados monômeros solúveis em água e combinações do mesmo foi possível observar que houve um comportamento distinto do sistema cujos monômeros eram somente insolúveis. No sistema utilizando monômeros solúveis em água a curva do Aerosol NPES 930 de estreita passou a ser bem larga. Esta distribuição foi responsável por um fenômeno não esperado. Todos os estudos mencionam que quanto menor o tamanho de partícula maior o brilho da tinta final. Neste trabalho ocorreu que a distribuição do tamanho de partículas foi responsável por todo um comportamento distinto do esperado. O Aerosol NPES 930 foi o de menor tamanho de partícula então se esperava que fosse o mais brilhante e o Aerosol EF-800 que apresentou um tamanho de partícula 50% maior não deveria apresentar um brilho como o do Aerosol NPES 930. No entanto, os sistemas formulados com o Aerosol EF-800 com todas as combinações de monômeros foi o que apresentou o maior brilho mostrando que a distribuição do tamanho de partícula foi o responsável também por esta propriedade e não somente o tamanho em si.

A propriedade de resistência a lavabilidade foi outra propriedade onde foram os resultados foram surpreendentes. Era esperado que pela presença dos surfactantes não houvesse grandes diferenças de resultados de lavabilidade entre as pinturas já que a quantidade de surfactante era a mesma para todas as formulações. Não foi o que

ocorreu. Os sistemas formulados somente com monômeros insolúveis apresentaram uma resistência a lavabilidade surpreendente mesmo com a presença de espessante do tipo associativo. Quando os sistemas foram modificados com os monômeros solúveis em água a resistência a lavabilidade diminuiu drasticamente independente do tipo de surfactante presente. Isto demonstra que um látex deve ser formulado de forma balanceada entre monômeros solúveis e insolúveis para prevenir a perda da propriedade de lavabilidade e não somente substituir um surfactante por outro tentando obter resultados melhores.

De todas as formas o Aerosol EF-800 quando comparado com os outros surfactantes, mas principalmente com o Aerosol NPES 930 demonstra resultados muito positivos como um possível substituinte deste último.

O objetivo deste trabalho era o de demonstrar uma opção na substituição do Aerosol NPES 930 e todos os outros que se denominam APes por estes apresentarem uma estrutura em que a natureza levará muito tempo para degradar. Além disto, ainda são potenciais cancerígenos se ingeridos. O Aerosol EF-800 se apresenta como uma nova opção consciente para a obtenção das mesmas propriedades e em algumas até com melhores resultados que o Aerosol NPES 930. Hoje já podemos dizer que existe um substituto para os APes que não alteram as propriedades buscadas e que são seguros por sua biodegradabilidade.

Capítulo 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- **Ajustar a formulação do látex para obter uma combinação de monômeros solúveis em água que permita uma maior resistência a lavabilidade que a obtida neste trabalho.**
- **Avaliar o comportamento reológico destes látex em uma formulação de tintas arquitetônicas com diferentes combinações de espessantes.**
- **Avaliar as características do látex com mistura do EF-800 com surfactantes não iônicos.**
- **Avaliar as características do látex com relação a estabilidade mecânica.**
- **Avaliar as propriedades de elasticidade do látex formulado com EF-800 e o monômero de acrilato de metila.**

Capítulo 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Andres,G.R.; Rios,L.; Lopez-Latorre, L.A;, "Styrene/n-Butyl acrylate Copolymerization with Layer Morphology" Polym. Eng. Sci. 1987.

Asua J.M.; "Emulsion Polymerization: from Fundamental mechanisms to process developments", J. of Polymer Science, 2004.

Blackley, D C, "Emulsion Polymerization Theory & Practice", Applied Science Ltda, London, 1975

Boutti S.;Zafra R.C.;Graillat C.;McKenna T.; "Interaction of Surfactant and Initiator Types in Emulsion Polymerization: A Comparison of Ammonium Persulfate and Hydrogen Peroxide" J. of Polymer Science 2005.

Butter L.N.; Fellows C.M.;Gilbert R.G.; "Effect of surfactant systems on the water sensitivity of latex films", J. of Applied Polymer Science, 2004.

Cytec, " Aerosol Surfactant for EP"

El Aasser, M. , "The Role of Surfactants in Emulsion Polymerization" - "Advances in Emulsion Polymerization and Latex Technology" - Short course from Emulsion Institute - Lehigh University - Bethlehem – Pennsylvania

Eliseeva, VI, Ivanchev SS, Kuchanov SI, Lebedev AV, "Emulsion Polymerization & Its Applications in Industry", 1981

Eliseeva, V.I, Zuikov, V.A; Kalnis,B.; Vasilenko, AI; - "Efficiency of a mixed type emulsifier in the emulsion polymerization of monomers with different polarity" Kolloidn Zh 1975.

Eliseeva,V.I.; Probl. Sin. Issled. Svoistv Pererab. - " Synthesis and film-forming properties of acrylate latexes" Lateksov, 1971.

Garcí-Rejón,A; Rios,L.; "Effect of synthesis conditions on the rheological properties of styrene butyl acrylate copolymers" J.Appl. Polym. Sci. 1986, vol 31 1483-1498.

Guyit A.; "Recent progress in reactive surfactans in emulsion polymerization"; Macromolecular Symposia, 2002.

Harkins, W.D.; J. Am. Chem. Soc. 1947 - " A general Theory of the mechanism of Emulsion Polymerization".

Hohenstein,W.P.; Mark,^a; J.Polym. Sci., 1946 " Polymerization of Olefins and Diolefins in Suspension and Emulsion". Part II.

Lovell,P & El-Asser, MS , "Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers"

Lucas,E.F.; "Seminários de Mestrado, Instituto de Macromoléculas UFRJ, 1988 "Tensoativos"".

Mendes - " Encyclopedia of Polymer Science and Engineering" vol. 6, Interscience, New York 1986.

Odian, G. - " Principles of Polymerization", A Wiley-Interscience, New York 1981

Ozdeger E.; Sudol M.S.; El-Aasser; Klein A.; "Role of the nonionic surfactant Triton X-405 in emulsiuon polymerization. Copolymerizations of styrene and n-butyl acrylate", J. of Applied Polymer Science, 1997.

Ozdeger E.; Sudol M.S.; El-Aasser; Klein A.; "Role of the nonionic surfactant Triton X-405 in emulsiuon polymerization. Homopolymerization n-butyl acrylate", J. of Applied Polymer Science, 1997.

Ozdeger E.; Sudol M.S.; El-Aasser; Klein A.; "Role of mixing in copolymerizations of styrene and n-butyl acrylate", J. of Applied Polymer Science, 1999.

P.A Lovel & M.S.El-Aasser, "Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers" – John Wiley & Sons (1997)

Poehlein, G.W., "Emulsion Polymerization" em H.F. Mark; N.M. Bikales; C.G. 1985

Poehlein, G.W., "Emulsion Polymerization Mechanisms and Latex Technology" - "Advances in Emulsion Polymerization and Latex Technology" - Short course from Emulsion Institute - Lehigh University - Bethlehem – Pennsylvania 1998

R.D.Athey Jr.; "Emulsion Polymer Technology" - Marcel Dekker (1991).

Reddy, G.V.; Devi, G; Panda J.; "Microemulsion and conventional emulsion copolymerizations of styrene with methyl methacrylate" J. applied Polymer Science 2007.

R.G.Gilbert, "A Mechanistic Approach" – Academic Press (1995)

Sajidi S.; "Particle formation and coagulation in the seeded semibatch emulsion polymerization of butyl acrylate", J. of Polymer Science, 2000.

Santos, Amilton Martins, "Estudo da Copolimerização em Emulsão de Estireno com Acrilato de n-Butila" UFRJ , 19992

Schnider M.; Graillat C.; Guyot A.; McKenna T.F.; High Solids content emulsions. Preparation of seed latices", J. of Applied Polymer Science, 2002.

Schork, F.J., "Kinetics of Free Radical-Initiated Polymerization" - "Advances in Emulsion Polymerization and Latex Technology" - Short course from Emulsion Institute - Lehigh University - Bethlehem – Pennsylvania - 2003

Snupárek, J.; Krska, F.; - "Semicontinuous emulsion Copolymerization of styrene and butyl acrylate" J.Appl. Polym. Sci. 1976.

Tang C.; Fuxiang C.; "Semicontinuous emulsion polymerization of styrene-butyl acrylate-methacrylic acid with high solid content"; J. of Applied Polymer Science, 2001.

Union Carbide Corporation, "Surfactants for EP"

Wang, H.H.; Chu, H.H.; "The stabilization effect of mixed surfactants in the emulsion polymerization of methyl methacrylate" Polymer Bulletin, 1990, 207-214.

Witco Corporation - "Emcol Surfactants for EP"