

Universidade Estadual de Campinas
UNICAMP

Título

***CARACTERIZAÇÃO DE LÁTEX POLIESTIRÊNICOS
POR CENTRIFUGAÇÃO EM GRADIENTE DE
DENSIDADE***

Tese de Doutorado

José Machado Moita Neto

Orientador

Prof. Dr. Fernando Galembeck

Campinas

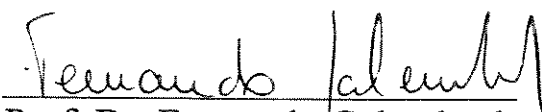
1994



BANCA EXAMINADORA

- ⇒ Prof. Dr. Fernando Galembeck (Orientador)
- ⇒ Prof. Dr. Antonio Aprigio S. Curvelo
- ⇒ Prof. Dr. Omar A. El-Seoud
- ⇒ Prof. Dra. Maria Isabel Felisberti
- ⇒ Prof. Dr. Fred Yukio Fujiwara

Este exemplar corresponde a redação final da tese de doutorado, defendida por *José Machado Moita Neto*, aprovada pela comissão julgadora em 17 de maio de 1994.


Prof. Dr. Fernando Galembeck
(Orientador)

Campinas
1994

Felizes todos os que temem a Iahweh
e andam em seus caminhos!
Do trabalho de tuas mãos comerás
tranquilo e feliz:
tua esposa será vinha fecunda,
no recesso de teu lar;
teus filhos, rebentos de oliveira,
ao redor de tua mesa.
Assim vai ser abençoado
o homem que teme a Iahweh.

Sl 128,1- 4

A minha esposa,
Graziella Ciaramella Moita,
por compartilhar os momentos
alegres e tristes durante estes anos.
Ao nosso filho,
Giuseppe Ciaramella Moita,
pela alegria trazida a nossa existência.

Dedico este trabalho.

...não buscar a precisão em todas as coisas por igual, mas, em cada classe de coisas, apenas a precisão que o assunto comportar e que for apropriada à investigação.

Aristóteles

ÉTICA A NICÔMACO - I

AGRADECIMENTOS

- ⊗ Ao Departamento de Química da Universidade Federal do Piauí, por incentivar a capacitação docente;
- ⊗ Ao programa PJCQ/CAPES pela bolsa de estudos concedida;
- ⊗ Ao Fernando pela orientação durante este trabalho;
- ⊗ A todos os amigos que, direta ou indiretamente, participaram de minha vida e de meu trabalho.

CURRÍCULO

1. IDENTIFICAÇÃO

- 1.1. **Nome:** José Machado Moita Neto
1.2. **Filiação:** Edson Machado Moita
Nair Albuquerque Moita
1.3. **Nascimento:** Data: 19 de março de 1960
Teresina - Piauí
1.4. **Endereço:**  Universidade Federal do Piauí
Centro de Ciências da Natureza
Departamento de Química
64.049-550 Teresina - PI
 (086)232-1212 R-287

2. ESCOLARIDADE

- 2.1. **Primeiro Grau**
Concluído em 1974
2.2. **Segundo Grau**
Concluído em 1977
Colégio São Francisco de Sales - Teresina - PI
2.2.1. **Curso Técnico em Química**
Colégio São Francisco de Sales - Teresina - PI
Período: Julho/75 a Dezembro/77
Duração: 3.482 horas
2.3. **Graduação**
Licenciatura Plena em Ciências - Habilitação em Química
Universidade Federal do Piauí
Concluído em Julho/82
Engenharia Civil
Universidade Federal do Piauí
Concluído em Outubro/89
2.4. **Pós-Graduação**
Mestrado em Química na área de Físico-Química
Universidade Estadual de Campinas
Concluído em Junho/87

3. EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

- 3.1. **Magistério no segundo grau**
Professor de Química no Colégio São Francisco de Sales de
março de 1978 a fevereiro de 1985.
3.2. **Magistério Superior**
Professor concursado do Departamento de Química da
Universidade Federal do Piauí desde 28 de março de 1983.
3.3. **Atividade Administrativa**
Chefe do Departamento de Química - UFPI
Períodos: 01/01/88 a 03/04/89 e 03/07/89 a 31/12/89

SUMÁRIO GERAL

RESUMO

ABSTRACT

I	OBJETIVO	1
II	SÍNTESE DE POLI[ESTIRENO-CO-(ÁCIDO ACRÍLICO)] E POLIESTIRENO	3
III	CARACTERIZAÇÃO DO POLI[ESTIRENO-CO-(ÁCIDO ACRÍLICO)] E POLIESTIRENO ...	19
IV	PROPRIEDADES REOLÓGICAS DO LÁTEX DE POLIESTIRENO	85
V	CENTRIFUGAÇÃO EM GRADIENTE DE DENSIDADE: A TÉCNICA.....	109
VI	CENTRIFUGAÇÃO DE LÁTEX EM GRADIENTE DE DENSIDADE	129
VII	CONCLUSÃO GERAL.....	160
VIII	APÊNDICES.....	162

RESUMO

Esta tese compreende 5 partes. 1-Síntese dos látex de poliestireno e poli[estireno-co-(ácido acrílico)], onde são expostas algumas informações básicas sobre polimerização em emulsão e é descrito o procedimento utilizado na síntese dos látex de PS e PSAA usados nesse trabalho. 2-**Caracterização dos látex de poliestireno e poli[estireno-co-(ácido acrílico)]**, onde os produtos de síntese são analisados pelas técnicas: espectroscopia no infravermelho, ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^1H , difração de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão, cromatografia de permeação em gel, viscometria e densimetria. Os látex de poliestireno sintetizados através de um mesmo procedimento apresentaram a mesma distribuição de tamanho das partículas, com diâmetro médio de 80 nm, porém diferentes massas molares, $2,2 \times 10^5$ na primeira síntese e $3,5 \times 10^5$ na segunda. O espectro infravermelho mostrou a predominância de conformações *trans* em um dos látex de poliestireno. A conversão de monômero a polímero chegou a 87%. O látex de PSAA apresentou um diâmetro médio de 70 nm, sendo mais polidisperso que os látex de poliestireno. 3-**Propriedades reológicas do látex de poliestireno**, onde é descrito o comportamento reológico do látex de poliestireno em diferentes concentrações de sal, de partículas e em presença e ausência de tensoativos. Há uma tensão crítica de cisalhamento em baixa força iônica, que evidencia as forças repulsivas entre partículas de látex, que por sua vez levam à estruturação da dispersão. 4-**Centrifugação em gradiente de densidade: a técnica**, onde são expostas algumas informações básicas sobre centrifugação em gradiente de densidade e são apresentadas determinações de linearidade, estabilidade e reprodutibilidade dos gradientes de densidade de sacarose. O erro associado à atribuição da densidade a partir das densidades das soluções geradoras do gradiente de densidade é menor que $0,005 \text{ g/cm}^3$. 5-**Centrifugação de látex em gradiente de densidade**, onde é apresentado o comportamento dos látex de PS e PSAA em gradiente de densidade de sacarose e é estudado o efeito de meio salino, tipo de eletrólitos e surfactantes sobre o perfil de migração destes látex. O látex de poliestireno em presença de sal apresenta três populações com densidades diferentes, revelando que esta amostra tem uma heterogeneidade que não foi evidenciada até aqui, na literatura, por outros métodos. Quando é adicionado

surfactante, o perfil de migração do látex de poliestireno não mais evidencia a heterogeneidade da amostra, apresentando uma única banda na condição isopícnica. A heterogeneidade do látex de poli[estireno-*co*-(ácido acrílico)] é também evidenciada, mas apenas na presença de eletrólito 2:1 e 3:1, usando sais de cálcio e alumínio.

ABSTRACT

This thesis contains five parts: **Synthesis of polystyrene and poly[styrene-co-(acrylic acid)] latices**, containing the basic information on emulsion polymerization together with the procedures used in this work, in the synthesis of PS and PSAA latices. **Characterization of the latices of polystyrene and poly[styrene-co-(acrylic acid)]**, where the products of synthesis are characterized by several techniques: infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance (^{13}C and ^1H), X-rays diffraction, transmission electron microscopy, gel permeation chromatography, viscometry and densimetry. Polystyrene latex samples synthesized following the same procedure present similar particle size distributions, but different molar masses. **Rheological properties of the polystyrene latex**, where the rheological behavior of polystyrene latex in different salt concentrations, particle concentration and in presence and absence of surfactants is described. There is a critical shear stress at low ionic strength, assigned to repulsive forces among latex particles. **Centrifugation in density gradient: the technique**, which gives the principles of centrifugation in density gradients. A study on the linearity, stability and reproducibility of the sucrose density gradients used in this work is also presented. **Centrifugation of latices in density gradients**, presenting the behavior of PS and PSAA latices in sucrose density gradients. The effect of salts and of surfactants on the migration profile of the latex particles is also examined. A PS latex sample in the presence of 10^{-4} M de NaCl is divided in three fractions with different densities. This has thus a heterogeneity which has not been evidenced by other methods in the literature, so far. The heterogeneity of the poly[styrene-co-(acrylic acid)] latex is also evidenced but only in the presence of 3:1 electrolytes.

CAPÍTULO I

OBJETIVO

O **objetivo** deste trabalho é preparação e caracterização de látex e o seu uso para **avaliar** o potencial da centrifugação em gradiente de densidade na caracterização de látex poliméricos.

Os látex de poliestireno (**PS**) e poli[estireno-*co*(ácido acrílico)] (**PSAA**) foram sintetizados por polimerização em emulsão. A polimerização em emulsão e os parâmetros de síntese estão descritos no capítulo II.

No capítulo III, descrevemos a caracterização dos látex de poliestireno e poli[estireno-*co*-(ácido acrílico)] usando as técnicas comuns de caracterização de polímeros e de partículas (infravermelho, ressonância magnética nuclear de prótons e carbono, difração de raios-X, viscometria, cromatografia de permeação em gel, microscopia eletrônica de transmissão, espalhamento dinâmico de luz, calorimetria diferencial de varredura e densimetria).

As propriedades reológicas de um dos látex sintetizados foram avaliadas, sob diferentes condições experimentais, como está apresentado no capítulo IV.

A técnica de centrifugação em gradiente de densidade está descrita no capítulo V, que também descreve a estabilidade, reprodutibilidade e linearidade dos gradientes de densidade formados com sacarose.

O capítulo VI é dedicado às aplicações da centrifugação em gradiente de densidade de sacarose na caracterização do comportamento dos látex sintetizados.

No final são apresentadas as conclusões gerais.

CAPÍTULO II

SÍNTESE DE POLI[ESTIRENO-CO-(ÁCIDO ACRÍLICO)] E POLIESTIRENO

SUMÁRIO

Introdução	5
1. Polimerização em emulsão.....	5
2. Mecanismo de formação das partículas.....	6
a) Nucleação micelar	6
b) Nucleação homogênea	7
c) Nucleação nas gotas de monômeros	7
3. Reagentes	7
a) Monômeros.....	8
b) Emulsionantes	8
c) Iniciador	9
4. Tipo e modo de operação dos reatores	9
5. Formação de coágulos	10
6. Purificação de látex	10
Objetivo	11
Parte experimental.....	11
1. Reagentes usados na síntese dos látex.....	11
2. Síntese do látex de PSAA	12
3. Síntese do látex de PS.....	13
4. Purificação do látex de PSAA.....	14
5. Diálise do látex de PS.....	14
Discussão	14
Referências	15

INTRODUÇÃO

1. Polimerização em emulsão

Um polímero é uma molécula grande construída pela repetição de unidades químicas simples e pequenas. A construção de um polímero pode ser dividida em dois tipos principais: **polimerização por adição**, que envolve reações em cadeia, e **polimerização por condensação**, em que cada etapa consiste na reação de dois grupos funcionais com eliminação de moléculas pequenas [1]. A polimerização em emulsão é uma polimerização por reação em cadeia. Emulsão é um sistema disperso no qual as fases são líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis [2]. As emulsões aquosas podem ser de óleo em água (O/A), quando o óleo for a fase dispersa e água em óleo (A/O), quando a água for a fase dispersa. O termo óleo é usado de modo genérico designando a fase não-aquosa; o termo **polimerização em emulsão** refere-se a uma reação na qual partículas muito pequenas do polímero são formadas dispersas na fase aquosa e crescem à medida que o monômero polimeriza. As gotas de monômero apenas servem como reservatório de suprimento do reagente a esses minúsculos locais de reação. O produto é um látex, que é uma dispersão coloidal estável do polímero em água [3]. A polimerização em emulsão é uma técnica simples de preparação de látex, cujo tamanho de partícula pode ser controlado [4].

Um exemplo de polimerização em emulsão é o da emulsão O/A formada por água, estireno, dodecil sulfato de sódio (SDS) e persulfato de potássio, aquecida a cerca de 100 °C . As quantidades típicas neste caso são as seguintes [5]:

água	225,0 ml
estireno	25,0 ml
SDS	1,0 g
K ₂ S ₂ O ₈	0,5 g

Neste sistema, o monômero está distribuído entre as seguintes formas:

- gotículas estabilizadas e dispersas em água,

- b) moléculas dissolvidas na fase aquosa (a solubilidade do estireno é 0,032% a 25 °C), e
- c) moléculas solubilizadas nas micelas de SDS ($\text{CMC} \cong 9 \times 10^{-3} \text{M} \cong 2,6 \text{g/l}$).

O exemplo acima é o de uma polimerização em emulsão convencional [6]. Em casos como este, o tamanho das partículas de polímero no látex final é, normalmente, muito menor que as gotas formadas quando o monômero é emulsificado no início da reação. Diâmetros típicos das partículas formadas são 100-400 nm, enquanto que os diâmetros das gotas de monômero emulsificado são 1000-10000 nm. Isto demonstra claramente que a polimerização em emulsão não é simplesmente a polimerização das gotas de monômero, como é o caso da polimerização em suspensão [6].

2. Mecanismo de formação das partículas

a) Nucleação micelar

Um quadro simples para o entendimento da polimerização em emulsão por nucleação micelar pode ser traçado considerando as seguintes etapas:

Operação	Resultado
adição de emulsionantes à água	formação de solução micelar
adição de monômero	monômeros no interior das micelas, dissolvido e emulsificado
adição do iniciador	iniciador dissolvido na fase aquosa
aquecimento (60 - 80 °C)	formação de radicais livres do iniciador
iniciação da polimerização	formação de polímero coloidal

Neste esquema, cada micela funciona como uma célula de reação. Nela ocorrem o **início**, a **propagação** e o **término** da polimerização. Este modelo de polimerização por nucleação micelar só é adequado quando :

- a) monômero e polímero são praticamente insolúveis em água;
- b) o iniciador é solúvel em água;
- c) a reação ocorre no interior das micelas e

d) as partículas de látex formadas são estabilizadas pelos emulsionantes.

b) Nucleação homogênea

A polimerização em emulsão por nucleação homogênea consiste na formação e crescimento dos radicais na fase aquosa, seguido da precipitação, quando o radical oligomérico atinge um grau crítico de polimerização que o torna insolúvel no meio, ou de colisão com micelas [7].

No primeiro caso, a partícula em crescimento na fase aquosa pode adsorver tensoativos ou conter grupos polares (ex.: monômeros acrílicos) que permitam sua manutenção no meio reacional. Este é o caso da polimerização em emulsão livre de micelas (*soap-free*), no qual a quantidade de emulsionantes, quando existe, é menor que a concentração micelar crítica [8]. No segundo caso, a partícula em crescimento no interior da micela será estabilizada pelos emulsionantes que compõem as micelas.

O mecanismo de iniciação em micelas (nucleação micelar) é, geralmente, aplicado a monômeros que são pouco solúveis em água, e o mecanismo de iniciação na fase aquosa (nucleação homogênea) a monômeros com alta solubilidade em água [9]. Apesar da baixa solubilidade de estireno em água, é possível que partículas de látex sejam formados por nucleação homogênea em vez de micelar, pois a presença de micelas não é essencial para nucleação de partículas de látex de poliestireno [10].

c) Nucleação nas gotas de monômeros

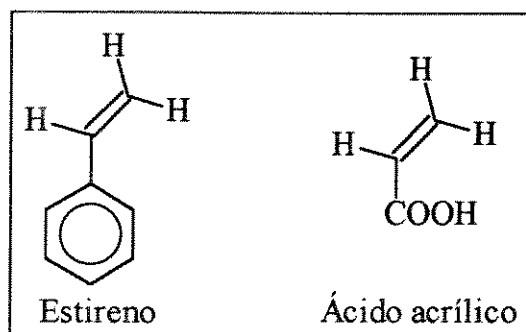
Normalmente, a formação de partículas por iniciação nas gotas de monômeros não é considerada importante. Isto é devido a baixa velocidade de absorção de radicais livres dentro das gotas em comparação a outros locais de reação. Somente nos casos onde as gotas de monômeros são muito pequenas, estas se tornam importantes fontes de partículas [11].

3. Reagentes

Os reagentes básicos de toda polimerização em emulsão são: monômeros, emulsionantes, iniciador e água. As quantidades variam de acordo com o objetivo que se deseja alcançar [5,12-17].

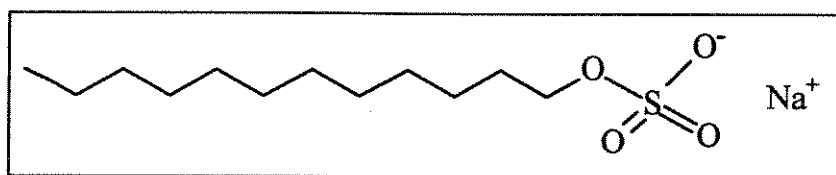
a) Monômeros

Os monômeros mais comumente estudados são o butadieno, acetato de vinila, cloreto de vinila, cloreto de vinilideno, etileno, tetraflúor-etileno, acrilamida, estireno, ácidos acrílico e metacrílico e seus estéres, etc. A estrutura de dois destes monômeros está apresentada abaixo:



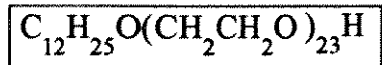
b) Emulsionantes

A função dos emulsionantes é formar as micelas nas quais ocorrerá a reação. Após a polimerização, cabe aos emulsionantes estabilizar as partículas de polímero formadas, para isto eles devem ser capazes de baixar a tensão interfacial **água/partícula** e promover a repulsão entre as partículas. Os melhores efeitos são conseguidos com a combinação de surfactante não-iônico e surfactante catiônico ou aniônico. O dodecil sulfato de sódio é um dos surfactantes aniônicos mais utilizados em polimerização em emulsão.



Dodecil sulfato de sódio

Surfactantes não-iônicos são compostos de uma longa cadeia alquílica hidrofóbica ligada a uma cadeia polar oxigenada, tipicamente poli(óxido de etileno). Cadeias de óxido de etileno com no mínimo 10 unidades repetidas tem boa hidrofilicidade.

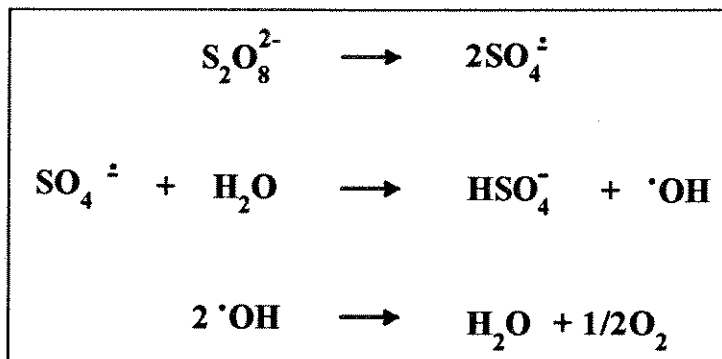


Polioxietileno-23-lauril éter (Brij 35)

Os surfactantes aniônicos estabilizam as partículas de polímeros através da repulsão eletrostática (dupla camada iônica) entre partículas em solução, enquanto que o surfactante não-iônico, estabiliza partículas de látex por repulsão estérica, através das restrições impostas por alças (*loops*: subcadeias iniciando na superfície e retornando a ela, formando um laço) e trens (*trains*: segmentos em contato com o substrato) que são formados sobre a superfície das partículas [18].

c) Iniciador

O iniciador é uma substância que se decompõe por aquecimento formando radicais livres, podendo ser solúvel em água (ex.: persulfatos) ou óleo (ex.: peróxidos orgânicos). A decomposição dos persulfatos se dá na faixa de 40 a 80 °C. Cada molécula produz 2 radicais primários que podem ser $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ou $\bullet\text{OH}$ [19]:



4. Tipo e modo de operação dos reatores

As condições experimentais de síntese por polimerização em emulsão, para obtenção de um látex com as propriedades desejadas, dependem de um grande número de fatores, tais como: geometria do reator, tipo de reação, velocidade de agitação, temperatura de reação, etc

A polimerização em emulsão pode ser realizada em reatores tipo batelada (*batch*), semi-contínuos e contínuos. O tipo de sistema reator e o modo como ele é operado pode ser muito significativo sobre a cinética da polimerização e sobre as características do látex produzido [20]. Os modos de operação são:

- ⇒ **batelada**, quando todos os reagentes são colocados no início da operação e o produto é removido após o término da reação;
- ⇒ **semi-contínuo**, quando alguns componentes da receita não são colocados na carga inicial, porém são adicionados depois de maneira programada. Estas adições posteriores frequentemente envolvem parte da carga do monômero e, algumas vezes, incluem outros reagentes como água, emulsificantes e iniciador;
- ⇒ **contínuo**, quando os reagentes são adicionados e os produtos são removidos continuamente, numa velocidade constante.

5. Formação de coágulo

Num artigo dedicado ao tema, Vanderhoff afirma que não há método geral para eliminar a formação de coágulo em polimerização em emulsão, e que cada sistema de polimerização deve ser considerado individualmente [21].

A formação de coágulo pode ser influenciada pela receita usada na formulação, *design* do reator e procedimentos de operações do reator [20]. Blaakmeer e Fleer [12] relatam que uma das receitas de polimerizações que utilizaram não pode ser repetida satisfatoriamente por razões desconhecidas, pois em tentativa subsequente foi formado uma grande quantidade de coágulo.

Dois mecanismos têm sido sugeridos para a formação de coágulo:

- ⇒ falta de estabilidade do látex,
- ⇒ polimerização em outros sítios tais como grandes gotas de monômeros ou poças (*pools*) de monômeros.

6. Purificação de látex

Antes de iniciar a caracterização do látex é necessário purificá-lo e determinar novamente o conteúdo de sólidos presentes. A limpeza do látex formado na polimerização em emulsão pode ser feita por diálise, troca iônica e centrifugação seguida da substituição do sobrenadante. A diálise remove íons, mas falha em remover grandes oligômeros, enquanto que a troca iônica falha em remover oligômeros e pode introduzir oligômeros adicionais da resina. O processo de centrifugação remove ambos, espécies iônicas e oligômeros [14], porém quando as partículas são pequenas e de baixa densidade exige altas velocidades de centrifugação [22]. A osmocentrifugação permite que o mesmo resultado seja obtida, em baixas velocidades de centrifugação [23, 24, 25 e 26]. O conteúdo de

sólidos do látex ou a fração de volume da suspensão podem ser medidos gravimetricamente.

OBJETIVO

O objetivo das sínteses feitas nesse trabalho é obter látex de composição conhecida para o estudo por centrifugação em gradiente de densidade. Para isto, foram sintetizados dois látex diferentes: um látex de poli[estireno-co-(ácido acrílico)] e um látex de poliestireno.

Há uma grande diversidade entre os modos de preparação de látex apresentados na literatura (apêndice 1). A seguir são descritos os procedimentos experimentais adotados nos dois tipos de látex estudados em nosso trabalho.

PARTE EXPERIMENTAL

1. Reagentes usados na síntese dos látex

Monômeros :

Estireno (Estireno do Brasil, fornecido por Tintas Coral)

Ácido acrílico (Riedel-de Haën)

Emulsionantes :

Surfactante aniônico: Dodecil sulfato de sódio - **SDS** (Merck)

Surfactante não-iônico: Polioxietileno 23 lauril éter: **Brij 35** (Sigma)

Iniciadores :

Persulfato de sódio (Vetec)

Persulfato de potássio (Química Moura)

Foram sintetizados dois tipos de látex em processo semi-contínuo. Os emulsionantes estavam em quantidades acima da concentração micelar crítica (CMC).

Os ensaios de polimerização foram feitos em um reator de 500 ml, equipado com condensador, termômetro, agitador mecânico, entrada de nitrogênio e mantido em um banho termostatizado.

2. Síntese do látex de poli[estireno-co-(ácido acrílico)]

- i) Foram colocados no reator a água, os emulsionantes e uma parcela de ácido acrílico nas quantidades abaixo:

água	165,0 g
SDS	0,8 g
Brij 35	0,5 g
ácido acrílico	2,5 g

A mistura foi agitada por cinco minutos.

- ii) A seguir, foi adicionado 10% da carga total da mistura de monômeros e agitado por cinco minutos.

As quantidades de monômeros na mistura estão mostradas abaixo:

estireno	83,5 g
ácido acrílico	2,6 g

- iii) O carregamento da solução de persulfato de sódio foi iniciado com bomba peristáltica sob agitação constante. As quantidades de água e iniciador estão mostradas abaixo:

água	36,0 g
Na ₂ S ₂ O ₈	3,4 g

- iv) A mistura reacional foi aquecida até 80 °C, sendo então iniciado o carregamento do restante da mistura de monômeros com bomba peristáltica.
- v) Ao término do carregamento da mistura de monômeros e da solução do iniciador, o látex foi mantido na temperatura de 80 °C por mais uma hora. A seguir, foi resfriado à temperatura ambiente, e separado do coágulo formado.

Foram obtidos aproximadamente 250 ml de látex de concentração de sólidos igual a 18,5% e cerca de 50 g de material coagulado (úmido).

3. Síntese do látex de poliestireno

- i) Foram colocados no reator a água, os emulsionantes e o iniciador nas quantidades abaixo:

água	250,0 g
Brij 35	0,5 g
SDS	0,5 g
K ₂ S ₂ O ₈	0,6 g

- ii) Foi iniciado o aquecimento e adicionado 10% do total de estireno (*ca* 10,4 g).
- iii) Quando a temperatura atingiu 40 °C, iniciou-se o carregamento de estireno (*ca* 93,8 g) com bomba peristáltica. Quando atingiu-se 70 °C, manteve-se a temperatura constante e aumentou-se a velocidade de adição de estireno.
- iv) A temperatura foi mantida constante a 70 °C por mais uma hora após o término da adição de estireno. A seguir foi desligado o aquecimento do banho e substituído a água quente por água a temperatura ambiente. Quando a temperatura atingiu a 40 °C foi interrompida a agitação, o fluxo de nitrogênio e a circulação de água. A duração da síntese foi de 6 horas.

Foram obtidos aproximadamente 350 ml de látex de concentração de sólidos igual a 28%. O material coagulado no termômetro e nas paredes do reator foi menor que 1 g. Na repetição deste experimento obteve-se aproximadamente 350 ml de látex de concentração de sólidos igual a 22%, porém com maior quantidade de material coagulado (cerca de 28 g). Uma terceira repetição levou a cerca de 27 g de coágulo. Estes látex de poliestireno, feitos pelo mesmo procedimento foram denominados de **PS01**, **PS02** e **PS03**.

4. Purificação do látex de poli[estireno-co-(ácido acrílico)]

O látex foi dialisado com água durante duas semanas através de uma membrana de celofane (celulose regenerada) até atingir a condutividade de 2,5 µS/cm. Esta membrana retém substâncias de peso molecular superior a 12000 g/mol.

Aproximadamente 6,5 ml de látex dialisado foi pesado em placa de Petri e seco em estufa a 70 °C. O conteúdo de sólidos foi de 12%. O sólido foi pulverizado e utilizado nos ensaios de caracterização.

Parte do coágulo original foi triturado, fervido em água e filtrado. O coágulo original e o coágulo puro foram secos e pulverizados. Estas amostras foram utilizadas para análise por espectroscopia no infravermelho.

5. Diálise do látex de poliestireno

O látex de poliestireno foi dialisado até atingir a condutividade de 2,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Durante o processo de diálise observou-se aumento da viscosidade. A diálise foi repetida usando um novo saco de diálise previamente lavado em água bidestilada a 60 °C por duas horas e o fenômeno foi reproduzível. O látex dialisado foi redialisado contra KCl 0,01 M durante dois minutos e voltou a apresentar a fluidez do látex original. Quando dialisado novamente contra água, mostrou um novo aumento de viscosidade. O estudo sistemático deste comportamento será descrito no estudo das propriedades reológicas deste látex.

DISCUSSÃO

O sistema emulsionante utilizado na síntese destes látex foi composto de um surfactante iônico (SDS) e um surfactante não-iônico (Brij 35) que têm um efeito cooperativo na formação das micelas e estabilização do látex formado [27], apesar disso houve formação de coágulos e em quantidades diferentes em diferentes repetições do mesmo procedimento de síntese. Embora não exista nenhum fator isolado que possa ser responsabilizado pela formação de diferentes quantidades de coágulo, os parâmetros relativos a agitação (potência por unidade de volume e o cisalhamento), não foram rigorosamente controlados durante os experimentos. Uma pequena variação nestes parâmetros pode conduzir a grandes diferenças nas massas de coágulo formadas, como mostrou um estudo muito recente [28].

O ácido acrílico possui maior solubilidade em água que o estireno. Assim sendo, ele proporciona uma variação na natureza hidrofílica dos radicais em crescimento gerados na fase aquosa [8] e confere maior estabilidade ao látex formado. Os grupos ácidos carboxílicos do ácido acrílico podem ser distribuídos no *serum*, na superfície ou mergulhados no interior da partícula [29]. Sakota e Okaya relataram que a quantidade de ácido acrílico na faixa de 1 a 5% afeta a velocidade de polimerização e geração de partículas em sistemas estireno/ácido

acrílico, devido ao efeito do aumento da natureza hidrofílica do radical em crescimento, na formação e estabilização das partículas [7,8].

A copolimerização de estireno e ácido acrílico pode acontecer tanto nas micelas como na fase aquosa, uma vez que o ácido acrílico e o ácido poliacrílico são solúveis em água e o radical oligomérico, dependendo de sua natureza hidrofílica (relação estireno/ácido acrílico), poderá ter diferente solubilidade em água, levando a uma larga distribuição de tamanho de partículas. Portanto, na copolimerização, a solubilidade relativa dos monômeros e radicais oligoméricos tiveram grande influência na composição das partículas [8].

Devido a baixa solubilidade de estireno e poliestireno na fase aquosa, o crescimento de partículas de poliestireno ocorre predominantemente no interior das micelas, o que concorre para uma maior uniformidade de tamanho das partículas de látex.

A adição de todo iniciador na carga inicial da polimerização, seguido da adição de parte do monômero, permitiu a formação de grande quantidade de radicais no começo da reação (eclosão de núcleos) e crescimento das partículas à medida que chegavam mais monômeros. As partículas de poliestireno obtido neste sistema semi-contínuo devem ser semelhantes às obtidas em batelada, com respeito à distribuição de tamanho da partículas, ou seja, devem ser monodispersas.

O comportamento diferente dos látex de poliestireno e poli[estireno-co-(ácido acrílico)] frente à diálise, pode ser atribuído a diferença de composição superficial entre estes látex. Além dos surfactantes residuais e dos grupos sulfato provenientes do iniciador, a partícula de PSAA é recoberta também por grupos carboxila proveniente do ácido acrílico.

Essa questão poderá ser mais aprofundada no futuro, obtendo-se e utilizando medidas eletrocinéticas e dados sobre composição superficial das partículas (p. ex., ESCA)

REFERÊNCIAS

1. F. W. Billmeyer, Jr., *Textbook of polymer science*, 3ª Ed., John Wiley & Sons, Cingapura, 1984.
2. D. J. Shaw, *Introdução à química dos colóides e de superfícies*. Editora Edgard Blücher Ltda e Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1975.

3. T. Alfrey e E. F. Gurnee, **Polímeros orgânicos**, Editora Edgard Blücher Ltda e Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1971.
4. B. W. Brooks, *Use of models in emulsion polymerisation process*. Journal of Oil and Colour Chemist Association, **74**, 55-57 (1991).
5. R. Zimehl, G. Lagaly e J. Arhrens, *Some aspects of polymer colloids I. Preparation and properties of different types of latex particles*. Colloid & Polymer Science, **268**, 924-933 (1990)
6. G. W. Poehlein, **Emulsion polymerization**. In : Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 6, 2^a Ed., John Wiley & Sons, Nova York, 1986.
7. K. Sakota e T. Okaya, *Formation of particles in the preparation of carboxylated polystyrene latexes*. Journal of Applied Polymer Science, **20**, 3255-3263 (1976).
8. K. Sakota e T. Okaya, *Effect of the hydrophilic nature of growing radicals on the formation of particles in the preparation of soap-free carboxylated polystyrene latexes*. Journal of Applied Polymer Science, **20**, 3265-3274 (1976).
9. J. W. Vanderhoff, *Mechanism of emulsion polymerization*, Journal of Polymer Science: Polymer Symposium, **72**, 161-198 (1985).
10. A. S. Dunn, *Problems of emulsion polymerisation*, Journal of Oil and Colour Chemist Association, **74**, 50-54,65 (1991).
11. F.K. Hansen e J. Ugestad, **Particle formation Mechanisms**. In: **Emulsion polymerisation**, Irja Piirma (ed.), Academic Press, Inc., Nova York, 1982.
12. J. Blaakmeer e G. J. Fleer, *Synthesis of a polystyrene latex with a positive, pH independent, surface charge*. Colloids and Surfaces, **36**, 439-447 (1989).
13. T. L. McCartney e I. Piirma, *Preparation of a water soluble polyester surfactant and its use in the emulsion polymerization of styrene*. Polymer Bulletin, **23**, 367-371 (1990).
14. L. P. Voegtli e C. F. Zukoski IV, *Adsorption of ionic species to the surface of polystyrene latexes*. Journal of Colloid and Interface Science, **141**, 92-108 (1991).

15. C. Bonardi, Ph. Christou, M. F. Llauro-Darricades, J. Guillot, A. Guyot e C. Pichot, *Acrylic latexes functionalized by N-methylol acrylamide and crosslinked films from these latexes*. New Polymeric Materials, **2**, 295-314 (1991).
16. F. Cansell, C. Grabielle-Madelmont e M. Ollivon, *Characterization of the aqueous phase and the water-polymer interface in latex suspensions by differential scanning calorimetry*. Journal of Colloid and Interface Science, **144**, 1-17 (1991).
17. B. C. Y. Whang, M. J. Ballard, D. H. Napper e R. G. Gilbert, *Molecular weight distributions in emulsion polymerizations: evidence for coagulative nucleation*. Australian Journal of Chemistry, **44**, 1133-1137 (1991).
18. K. W. Evanson, T. A. Thorstenson e M. W. Urban, *Surface and interfacial FTIR spectroscopic studies of latexes. II. Surfactant-copolymer compatibility and mobility of surfactants*. Journal of Applied Polymer Science, **42**, 2297-2307 (1991).
19. A. Rudin, **The Elements of Polymer Science and Engineering**. Academic Press, Inc., Orlando, 1982.
20. G. W. Poehlein, **Mechanisms and kinetics of emulsion polymerisation**. In : **Polymer colloids**, R. Buscall, T. Corner e J. F. Stageman (eds.), Elsevier, Londres, 1985.
21. J. W. Vanderhoff, *Autoclave buildup*. In: Science and Technology of Polymer Colloids, NATO Adv. Study Inst. Series N° 67, G. W. Poehlein, R. H. Ottewill e J. W. Goodwin (Eds.), Martinus Nijhoff Pub., 1983.
22. R. J. Hunter, **Foundations of colloid science**, Vol.I Oxford University Press, Belfast, 1991.
23. F. Galembeck e M. C. P. Costa, *The osmosedimentation effect: its application to chemical and biochemical separation*. Brazilian J. Med. Biol. Res., **20**, 297-312 (1987).
24. S. P. Nunes e F. Galembeck, *Osmosedimentation: a study the linear approximation of non-equilibrium thermodynamics*. Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics, **12**, 205-212 (1987).

25. F. Galembeck e A. T. N. Pires, *Osmosedimentation methods: preparative and analytical applications*. Separation and Purification Methods, **15**, 97-126 (1986).
26. P. M. Budd, **Sedimentation and Diffusion**. In: Comprehensive Polymer Science, Volume 1, Geoffrey Allen e John C. Bevington (Eds.), Pergamon Press, Londres, 1989.
27. A. S. Dunn, **Effects of the choice of emulsifier in emulsion polymerization**. In: Emulsion polymerisation, Irja Piirma (ed.), Academic Press, Inc., Nova York, 1982.
28. L. R. C. Fernandes e V. L. M. L. Rodrigues, *Estudo das causas sobre polimerização em emulsão - influência da agitação*. Anais do 2º Congresso Brasileiro de Polímeros, Vol.II, 849-853 (1993).
29. B. R. Vijayendran, *Effect of carboxylic monomers on acid distribution in carboxylated polystyrene latices*. Journal of Applied Polymer Science, **23**, 893-901 (1979).

CAPÍTULO III

CARACTERIZAÇÃO DO POLI[ESTIRENO-CO-(ÁCIDO ACRÍLICO)] E POLIESTIRENO

SUMÁRIO

Espectroscopia no Infravermelho	21
Ressonância magnética nuclear de prótons e carbono-13	32
Difração de raios-X	44
Determinação da massa molar.....	51
Determinação do tamanho das partículas	58
Calorimetria diferencial de varredura.....	67
Densidade	71
Titulação Potenciométrica.....	76
Referências	80

ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Introdução	22
Poliestireno	22
Poli[estireno-co-(ácido acrílico)]	23
Objetivo	23
Parte experimental.....	23
a) poliestireno	23
b) poli[estireno-co-(ácido acrílico)]	23
Resultados.....	24
a) poliestireno	24
b) poli[estireno-co-(ácido acrílico)].....	25
b.1) razão acrílico/estireno	25
b.2) emulsionantes	27
Discussão	28
Conclusão	29
Espectros de poliestireno.....	30
Espectros de poli[estireno-co-(ácido acrílico)].....	31

INTRODUÇÃO

O espectro infravermelho de polímeros é bastante simples considerando-se o grande número de átomos envolvidos [1]. A análise vibracional de polímeros fornece informações sobre três importantes características estruturais:

- ♦ a composição química,
- ♦ a estrutura configuracional e conformacional, e,
- ♦ as forças interatômicas associadas às ligações de valência ou interações intermoleculares.

O infravermelho é a ferramenta espectroscópica preferida na caracterização de polímeros devido a sua praticidade [2]. As amostras podem ser preparadas de diversas maneiras (pastilha, filme, fita, etc.). Os dados obtidos podem ser manipulados por várias técnicas como subtração de espectros [3], análise de fatores [4], deconvolução espectral [5] e podem também ser usados quantitativamente [6].

POLIESTIRENO

As atribuições dos sinais de infravermelho do poliestireno foram bastante estudadas [7,8 e 9]. Algumas bandas de absorção do poliestireno são usadas como referência para calibração do espectrofotômetros [10].

Estudos prévios com modelos mostram que o modo vibracional 16b fora-do-plano do anel (notação de Wilson [10] para vibrações do benzeno), que é observado na faixa de 600 a 500 cm^{-1} , é bastante sensível à conformação da cadeia alifática do poliestireno atático [11]. A partir de modelos é possível concluir que o número de onda de vibração é estável a 540 cm^{-1} , quando ocorre a sequência de quatro ou mais conformações *trans* de ligações carbono-carbono. Quando conformações *gauche* estão presentes, a vibração do anel benzênico na vizinhança da ligação *gauche* é deslocada na direção de frequências mais altas, e é observada a 550 cm^{-1} . As frequências na região de 500 a 600 cm^{-1} são dependentes da conformação esquelética na vizinhança dos grupos fenila, por isso, a intensidade relativa de cada banda é usada como uma medida da quantidade total da conformação correspondente que está presente [12].

Sikka relatou que os espectros de filme de poliestireno tensionado e não-tensionado não são exatamente superponíveis a 540 cm^{-1} . Isto é devido às mudanças nas posições relativas do anel, provocadas pela tensão, que favorecem

as interações entre grupos fenila de cadeias adjacentes, alterando a distribuição dos elétrons sobre o anel fenila [13].

POLI[ESTIRENO-CO-(ÁCIDO ACRÍLICO)]

As atribuições dos principais sinais de infravermelho do copolímero de estireno e ácido acrílico foram descritos por Nyquist *et al.* [14] e estão apresentados no apêndice 2.

OBJETIVO

A técnica de infravermelho foi empregada como os seguintes objetivos:

1. estudar as diferenças conformacionais entre os látex de poliestireno sintetizados segundo a mesma receita
2. avaliar os efeitos de purificação do látex e coágulo de PSAA sobre a) a razão estireno/acrílico e b) sobre os emulsionantes utilizados no processo de síntese.

PARTE EXPERIMENTAL

Os espectros de infravermelho dos emulsionantes e polímeros foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer FT-IR 1600. Os dados gravados originalmente foram convertidos [15] ao formato ASCII e a seguir plotados. Todos os espectros de PS e PSAA encontram-se no final desta seção.

a) poliestireno

Os látex de poliestireno denominados PS01, PS02 e PS03 foram sintetizados segundo o mesmo procedimento. Amostras dos látex PS01 e PS02 foram dialisadas, secas e pulverizadas e a seguir foram preparadas na forma de pastilha de KBr para a análise por infravermelho. O pó obtido do látex PS02 foi também preparado na forma de filme por dissolução em CHCl_3 seguido de evaporação do solvente. O látex PS03 foi coagulado, limpo, seco e extrudado na forma de fita de espessura de aproximadamente 70 μm . Os espectros das quatro amostras de poliestireno foram feitos na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

b) poli[estireno-co-(ácido acrílico)]

Foram analisadas quatro amostras de PSAA: o látex original, o látex dialisado, o coágulo original e o coágulo puro. As purificações do coágulo (lavagem) e do látex (diálise) estão descritas no capítulo II.

As amostras de poli[estireno-co-(ácido acrílico)] secas e pulverizadas foram preparadas na forma de pastilhas de KBr, e a seguir foram feitos espectros na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

RESULTADOS

a) poliestireno

As áreas dos espectros na região de 450 a 650 cm^{-1} foram equalizadas e a seguir foi realizada a deconvolução da região central em duas gaussianas. Os parâmetros relativos à primeira gaussiana estão mostrados na tabela 1.

Tabela 1: Intensidade relativa, posição e largura correspondentes a primeira gaussiana usada na deconvolução dos espectros de poliestireno na região de 450 a 650 cm^{-1} , obtidos de espectros adquiridos digitalmente utilizando 400 pontos.

Amostra	intensidade relativa	posição cm^{-1}	largura cm^{-1}
PS01 pastilha	3,74	539	20
PS02 filme	2,16	539	14
PS02 pastilha	2,00	538	15
PS03 fita	2,15	540	14

Os resultados mostram que a absorção em torno de 540 cm^{-1} , referente a primeira gaussiana (tabela 1), é comum às quatro amostras (conformações *trans*). A posição do máximo varia dentro de 4 cm^{-1} , que é a resolução do instrumento utilizado.

Os parâmetros relativos à segunda gaussiana estão mostrados na tabela 2.

Tabela 2: Intensidade relativa, posição e largura correspondentes à segunda gaussiana usada na deconvolução dos espectros de poliestireno na região de 450 a 650 cm^{-1} , obtidos de espectros adquiridos digitalmente utilizando 400 pontos.

Amostra	intensidade relativa	posição cm^{-1}	largura cm^{-1}
PS01 pastilha	1,88	563	26
PS02 filme	2,82	551	47
PS02 pastilha	2,54	541	53
PS03 fita	2,49	550	53

A comparação entre amostras PS01 e PS02, que foram preparados do mesmo modo (pastilha), mostram picos em posições e larguras distintas para a segunda gaussiana (tabela 2). As sínteses destes látex produziram diferentes quantidades de coágulo (PS01 $\Rightarrow$ 1 g e PS02 $\Rightarrow$ 28 g), portanto, as diferenças conformacionais entre estes látex são decorrente do processo de síntese.

Os látex PS02 filme e PS03 fita apresentam a absorção em torno de 550 cm^{-1} correspondente a conformações *gauche* (tabela 2). A semelhança conformacional entre estas amostras talvez seja devido ao processo de síntese, onde houve formação de coágulo em mesma quantidades (PS03 $\Rightarrow$ 27 g). Esta conjectura necessita maior avaliação, pois o modo de preparação da amostra (pastilha, filme e fita) pode afetar a análise.

b) poli[estireno-co-(ácido acrílico)]

b.1) razão acrílico/estireno

A comparação do conteúdo acrílico entre látex original, látex dialisado, coágulo original e coágulo puro, em cada espectro, foi baseada nas bandas de absorção a 756 cm^{-1} , provenientes da deformação em fase fora do plano dos hidrogênios do grupo fenila do estireno (tabela 3), e a 1700 cm^{-1} , correspondente ao modo normal envolvendo estiramento fora de fase (CO) de unidades dímeras de ácido acrílico ligadas por pontes de hidrogênio (tabela 4) [14].

Tabela 3: Altura, largura e área da banda situada a 756 cm^{-1} , com linha de base traçada de 820 a 720 cm^{-1} .

Amostra	Pico cm^{-1}	Altura A	Largura cm^{-1}	Área $\text{A}.\text{cm}^{-1}$
látex original	757	0,192	34	6,6
coágulo original	757	0,093	36	3,4
látex dialisado	756	0,097	30	2,9
coágulo puro	752	0,175	41	7,2

Tabela 4: Altura, largura e área da banda situada a 1700 cm^{-1} , com linha de base traçada de 1780 a 1516 cm^{-1} .

Amostra	Pico cm^{-1}	Altura A	Largura cm^{-1}	Área $\text{A}.\text{cm}^{-1}$
látex original	1705	0,142	132	18,7
coágulo original	1700	0,072	131	9,5
látex dialisado	1701	0,068	52	3,6
coágulo puro	1702	0,123	76	9,3

Tabela 5: Razão entre as áreas da contribuição acrílica (1700 cm^{-1}) e contribuição estirênica (756 cm^{-1}).

Amostra	$\text{Área}_{1700}/\text{Área}_{756}$
látex original	2,86
coágulo original	2,82
látex dialisado	1,22
coágulo puro	1,29

Os resultados apresentados na tabela 5, apontam para uma redução maior na porção acrílica em comparação com a estirênica nos processos de purificação, tanto do látex como do coágulo. Isto pode ser atribuído ao arraste de poli[estireno-co-(ácido acrílico)] com maior teor de ácido acrílico e, portanto, mais solúvel em água.

No caso da diálise, é possível prever que o copolímero arrastado tinha massa molar menor que 12.000 (valor de corte da membrana de diálise) e podia fazer parte do *serum* do látex formado.

b.2) emulsionantes

A presença dos surfactantes pode ser analisada através da absorbância das bandas a 1221 cm^{-1} , correspondente ao estiramento S-O do SDS e a 1108 cm^{-1} , correspondente ao estiramento simétrico C-O-C do Brij 35 (tabela 6) [16]. A razão entre as alturas destas bandas de absorção e a área da banda a 756 cm^{-1} do polímero (tabela 6), mostra que o processo de diálise remove tanto SDS quanto Brij 35, sendo mais eficiente para o Brij 35.

Tabela 6: Alturas das bandas situadas a 1221 e 1108 cm^{-1} , com linha de base traçada de 1516 a 820 cm^{-1} e a razão entre estas alturas e a área da banda a 756 cm^{-1} .

Amostra	H_{1221}	H_{1108}	$H_{1221}/\text{Área}_{756}$	$H_{1108}/\text{Área}_{756}$
látex original	0,149	0,063	0,023	0,010
coágulo original	0,064	0,032	0,019	0,010
látex dialisado	0,014	0,003	0,005	0,001
coágulo puro	0,071	0,061	0,010	0,009

DISCUSSÃO

A análise completa do espectro na região de 450 a 650 cm^{-1} exigiria, no mínimo, o uso de 8 gaussianas no processo de deconvolução [11, 12]. Um modo simplificado de analisar comparativamente as diferenças conformacionais entre amostras de poliestireno foi usar duas gaussianas para discriminar as quantidades relativas de conformações *trans* (540 cm^{-1}) e *gauche* (550 cm^{-1}). A conformação *trans* ficou bem evidenciada pela primeira gaussiana de cada amostra, caracterizada por picos estreitos (14 a 20 cm^{-1}) centrados entre 538 e 540 cm^{-1} . A segunda gaussiana não representou apenas a conformação *gauche* (550 cm^{-1}), mas o conjunto das conformações não-*trans*. Este fato é inferido pela largura das bandas (26 a 53 cm^{-1}) centradas entre 541 e 563 cm^{-1} . O balanço das conformações *trans* e não-*trans* foi o seguinte:

Amostra	<i>trans</i> %	não- <i>trans</i> %
PS01 pastilha	60,44	39,56
PS02 filme	18,58	81,42
PS02 pastilha	18,22	81,78
PS03 fita	18,57	81,43

A maior porcentagem de conformações *trans* foi do látex de poliestireno, cuja síntese produziu menor quantidade de coágulo (PS01). As amostras de PS02 e PS03 apresentaram praticamente a mesma quantidade de conformações *trans*, não sendo possível detectar o efeito da tensão, imposta na extrusão da fita (PS03), sobre as conformações do polímero. Como ambas as amostras foram provenientes de síntese com significativa formação de coágulos, pode haver uma relação entre a distribuição conformacional das cadeias poliméricas e as condições experimentais que levaram à maior ou menor formação de coágulos. Esta relação não é observada ou discutida na literatura.

Os copolímeros blocos de poliestireno e poli(ácido acrílico) são solúveis em água [1]. Na água, os blocos hidrofílicos são solubilizados e estendidos, mantendo os segmentos hidrocarbonetos firmemente enovelados em solução, tal como um

detergente solubiliza um hidrocarboneto por formação de micelas. Deste modo, os processos de purificação carregaram os oligômeros de estireno-ácido acrílico e, também, o ácido poliacrílico (PAA), na diálise do látex e na lavagem do coágulo.

A existência de bandas largas próximas das absorções do surfactantes não permitiu o cálculo das suas áreas, por isso, foram utilizadas as alturas destas bandas e comparadas com a área relativa do polímero a 756 cm^{-1} . A remoção de surfactantes não foi completa nos processos de purificação, porém atingiu mais de 80% na diálise. A remoção de surfactantes do coágulo foi de 47% para o SDS e apenas 10% para o Brij 35, indicando que o Brij 35 está localizado, predominantemente, no interior da massa de coágulo.

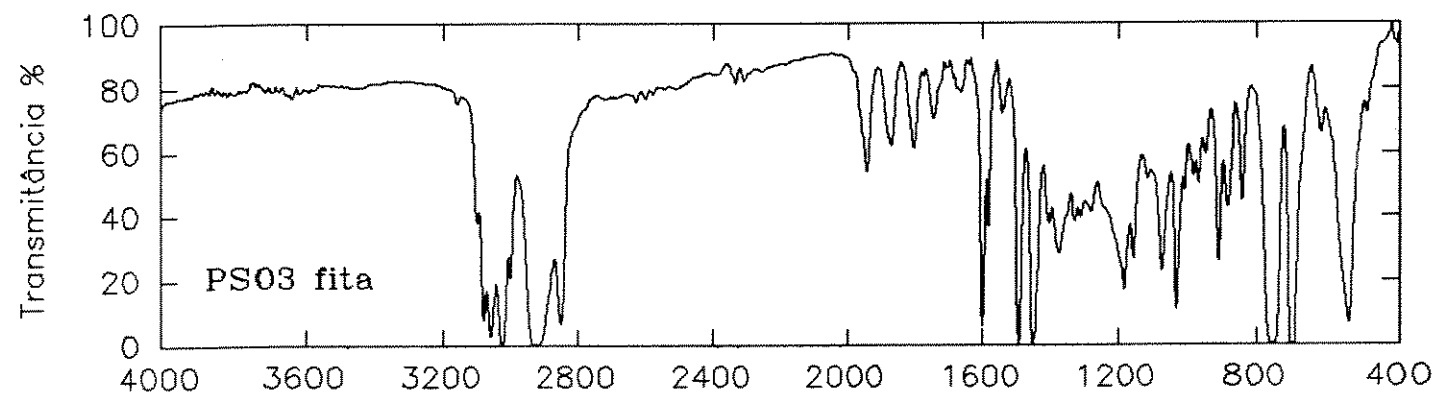
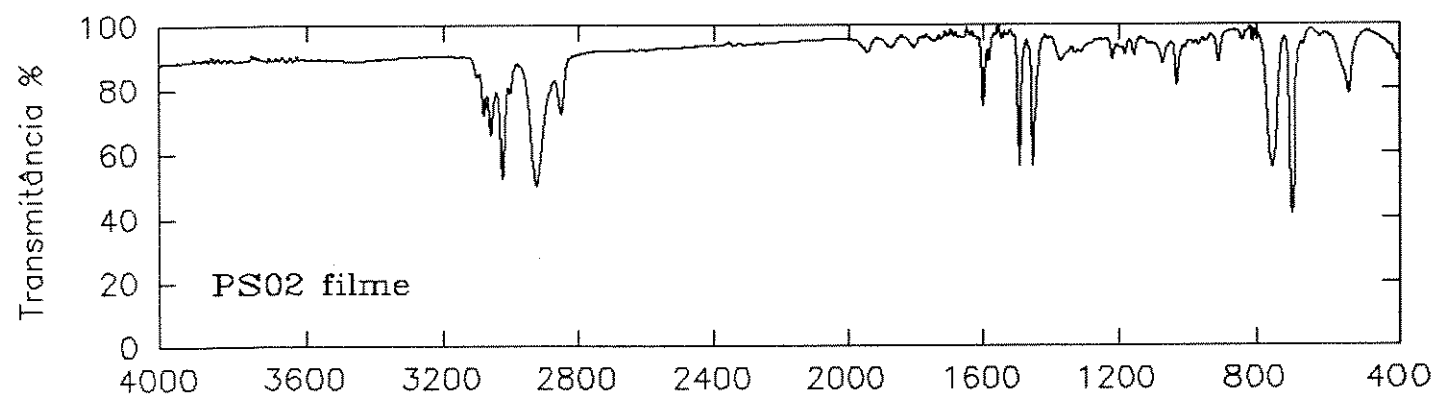
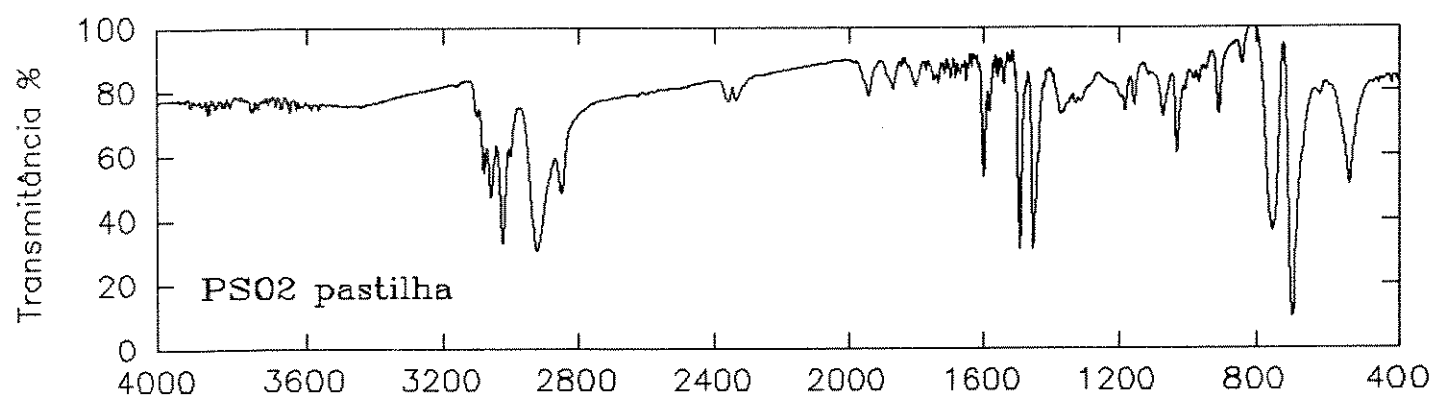
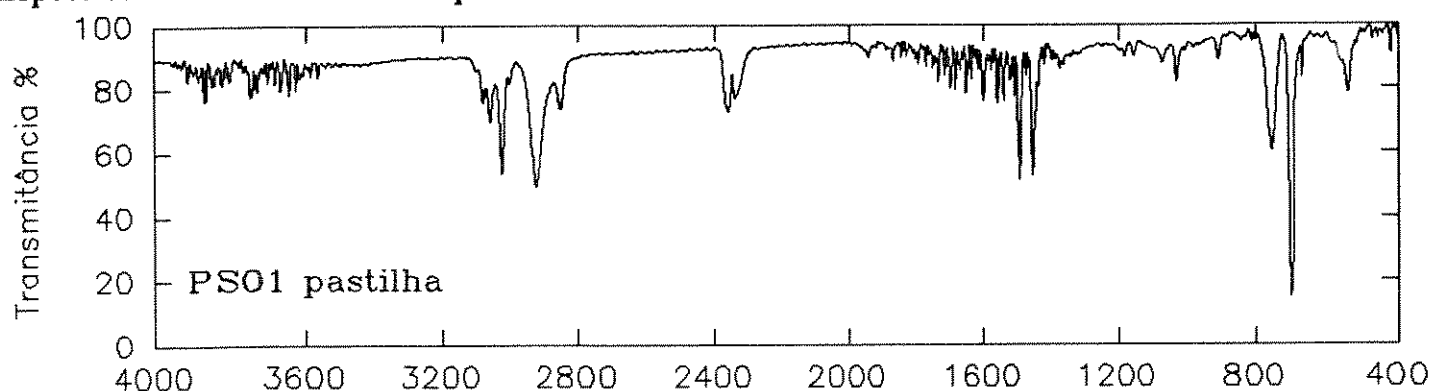
CONCLUSÃO

A espectroscopia no infravermelho detectou diferenças conformacionais entre poliestirenos PS01 e PS02 obtidos segundo a mesma receita, sendo o látex PS01 mais rico em conformações *trans*.

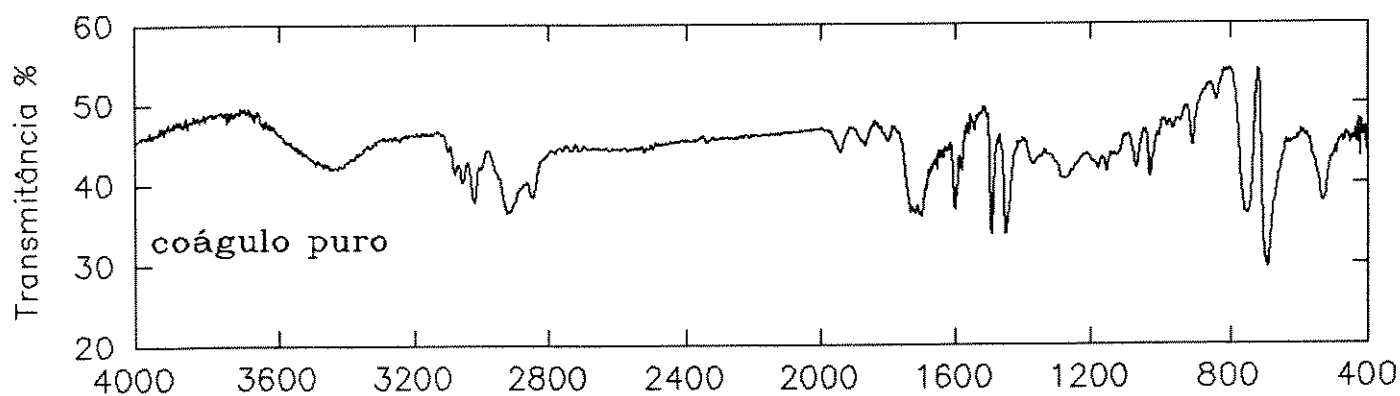
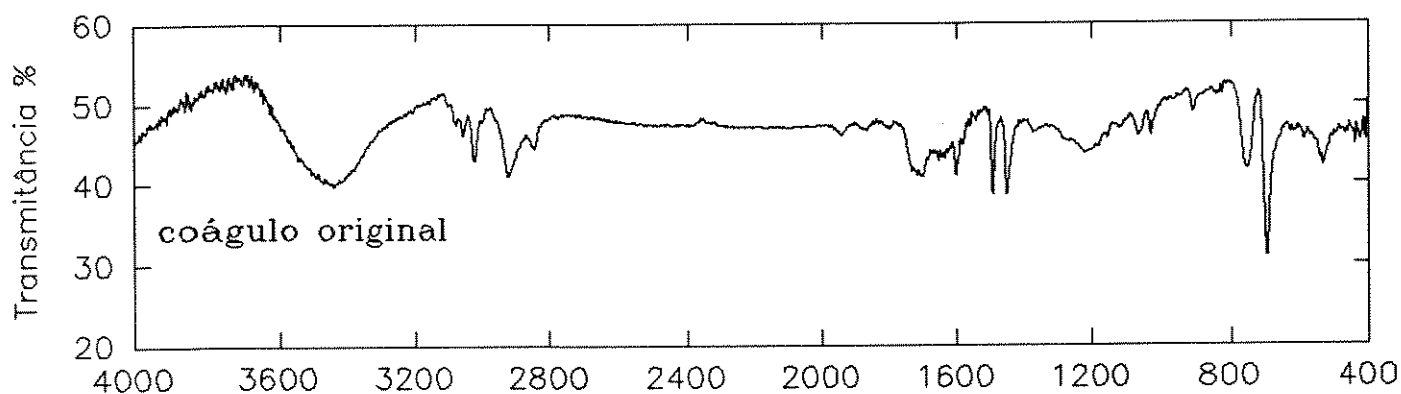
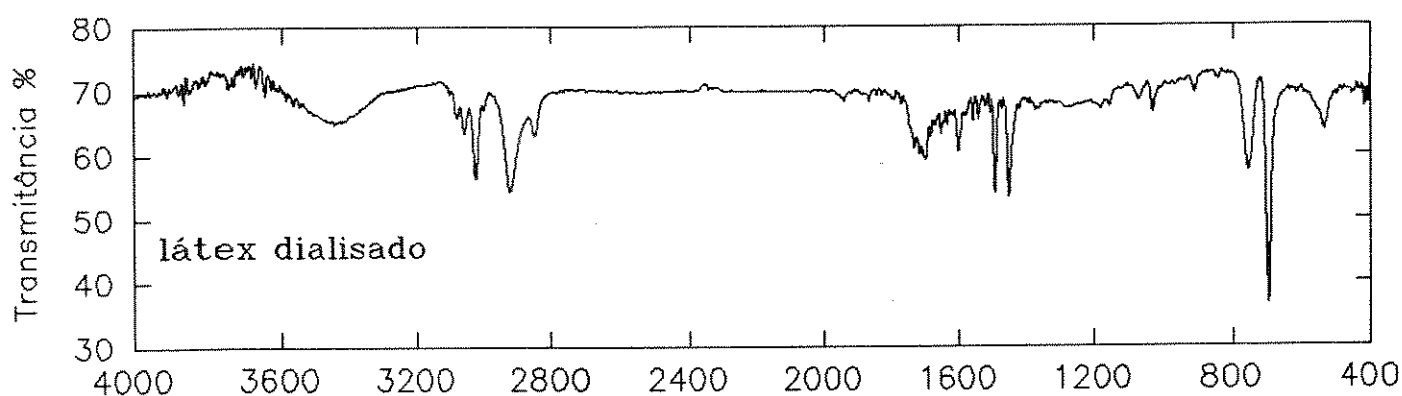
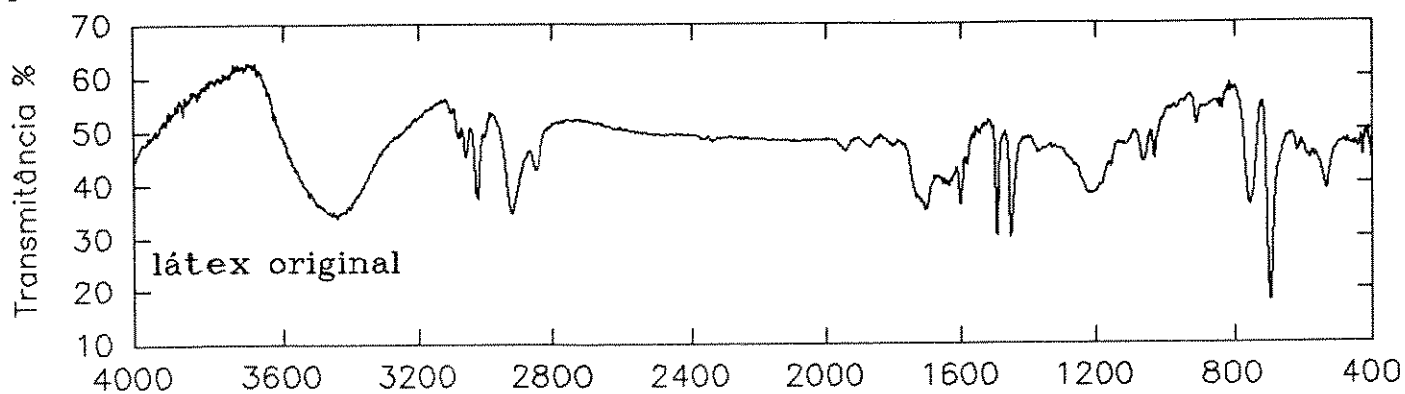
A diminuição relativa de unidades acrílicas durante a purificação do látex e coágulo de poli[estireno-co-(ácido acrílico)] foi atribuída ao carregamento do homopolímero (PAA) e do copolímero com cadeias pequenas e mais ricas em unidades acrílicas que estirênicas.

A mudança no conteúdo de SDS e Brij 35 foi útil para avaliar a eficiência da diálise na remoção de surfactantes do látex. A diálise removeu *ca* 90% do Brij 35 e *ca* 80 % de SDS.

Espectros de infravermelho do poliestireno



Espectros de infravermelho do poli[estireno-co-(ácido acrílico)]



Número de onda / cm⁻¹

RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PRÓTONS E CARBONO-13

Introdução	33
Poliestireno	33
Poli[estireno-co-(ácido acrílico)]	34
Objetivo	34
Parte experimental.....	34
Resultados.....	35
a) estireno comercial	35
b) Brij 35	36
c) látex de poliestireno (PS01)	37
d) monômero residual	37
e) taticidade	38
f) PSAA	38
Discussão	38
Conclusão	39
Espectros de RMN de prótons do poliestireno (PS02)	40
Espectros de RMN de carbono-13 do poliestireno (PS02)	43

INTRODUÇÃO

A ressonância magnética nuclear de prótons tem sido largamente usada para identificar e quantificar monômeros. Os espectros de RMN de prótons dos polímeros apresentam alargamento e superposição de sinais. Apesar desta desvantagem em relação aos espectros de monômeros, a RMN de prótons pode ser utilizada para fornecer informações sobre a composição e taticidade de polímeros [2].

A ressonância magnética nuclear de carbono-13 é frequentemente preferida à RMN de prótons em trabalhos de polímeros, devido à grande separação espectral dos deslocamentos químicos do carbono-13 (0 a 200 ppm) em relação aos deslocamentos químicos do próton (0 a 10 ppm). Estes espectros são interpretados mais facilmente que os espectros de prótons e podem ser obtidos em solução com largura de linha de 2 a 10 Hz, quando é utilizada a técnica de desacoplamento de prótons [2].

Na polimerização de monômeros vinílicos, centros quirais são introduzidos na cadeia principal do polímero, dando origem a sequências configuracionais estereoregulares. A análise por RMN fornece diretamente a taticidade do polímero [2].

A partir do número e área relativa das linhas observadas num espectro de RMN, a estereoregularidade ou taticidade de um polímero pode ser avaliada quantitativamente e comparada aos modelos estatísticos para polímeros, tais como os modelos Bernouilliano, Markoviano e outros [2].

POLIESTIRENO

Os sinais de carbono-13 do metileno e carbono fenila C (1) do poliestireno dividem-se em vários picos refletindo as sequências configuracionais. A atribuição dos sinais de metileno e carbono fenila C (1) do poliestireno foi feita por Sato *et al.* [17, 18].

O espectro de RMN ^{13}C do carbono fenila do poliestireno atático, medido a 67,8 MHz em 1,2,4- triclorobenzeno a 130 °C obtido por Ishihara *et al.*, mostra cinco picos principais na faixa de 145,12 - 146,7 ppm, correspondendo as suas várias sequências configuracionais. O espectro de poliestireno isotático mostra um pico único em 146,24 ppm correspondente à configuração pentádica mmmm. O

poliestireno sindiotático mostra um pico único a 145,13 ppm correspondente a pentade **rrrr** ou a tríade **rr** [19].

POLI[ESTIRENO-CO-(ÁCIDO ACRÍLICO)]

No caso de copolímeros de estireno, é possível avaliar o tamanho dos blocos de estireno através dos sinais dos prótons aromáticos. No poliestireno puro, os sinais dividem-se em dois picos bem resolvidos: prótons **para** (1H) e **meta** (2H), e prótons **orto** (2H). Se as sequências de estireno no copolímero são curtas, a ressonância dos prótons **orto** aparece alargada ou como um ombro da ressonância aromática principal. Em sequências grandes, os picos são bem separados, como no homopolímero [20].

OBJETIVO

A técnica de RMN foi utilizada com os seguintes objetivos:

1. analisar o estireno comercial usado na síntese dos látex;
2. identificar os sinais provenientes do Brij 35, usado como emulsionante na polimerização em emulsão;
3. avaliar o teor de poliestireno, Brij 35 e SDS no látex de poliestireno dialisado;
4. analisar o teor de monômero residual, proveniente da síntese do poliestireno, no látex original, no látex dialisado e no coágulo;
5. confirmar a taticidade esperada para o poliestireno.

PARTE EXPERIMENTAL

As amostras foram dissolvidas em CCl₄ e os espectros RMN de ¹³C e ¹H foram obtidos no espectrômetro de RMN Brucker AC 300.

RESULTADOS

a) estireno comercial

Os sinais apresentados no espectro de ^{13}C do estireno comercial usado nas polimerizações e suas respectivas atribuições estão mostrados abaixo:

Atribuição	Deslocamento químico (ppm)
Solvente	96,00
CH_2	113,24
<i>o</i>	125,96
<i>p</i>	127,45
<i>m</i>	128,13
CH	136,86
C (1)	137,25

O uso das sequências de pulso DEPT (*Distorsionless Enhancement by Polarization Transfer*) que separa sinais de multiplicidade diferente (espectros de ^{13}C desacoplados e editados por grupos CH, CH_2 e CH_3 com intensidades corretas) confirma as atribuições anteriores.

O espectro de prótons do estireno apresentou 4 grupos de sinais (tabela 7) com relação de área de 5:1:1:1.

Tabela 7: Atribuição, deslocamento químico, multiplicidade e intensidade relativa dos sinais do RMN de prótons do estireno comercial.

Tipo de prótons	Deslocamento químico (ppm)	Multiplicidade	Intensidade relativa
Metino (CH)	6,60 - 6,69	duplo dubleto	0,99
Metileno (cis)	5,64 - 5,70	dubleto	0,99
Metileno (trans)	5,16 - 5,20	dubleto	0,99
Aromático	7,15 - 7,33	multiplete	5,00

Na análise dos espectros de ^1H e ^{13}C do estireno comercial não foi possível detectar sinais das substâncias inibidoras usadas para a conservação do monômero.

b) Brij 35

Os sinais mais importantes do Brij 35, usado como emulsionante na polimerização em emulsão, estão sumarizadas na tabela 8.

Tabela 8: Atribuição e deslocamento químico dos sinais de RMN de ^1H e ^{13}C do Brij 35

Atribuição	^{13}C (ppm)	^1H (ppm)
CH_3	13,9	0,9
CH_2	22,4 - 31,7	1,2 - 1,6
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$	61,0 - 72,7	3,3 - 3,6

Devido ao grande número de unidades de óxido de etileno ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), os sinais do Brij 35 são facilmente identificados no espectro de RMN de prótons do polímero, mesmo quando em baixa quantidade.

c) látex de poliestireno (PS01)

O látex de poliestireno foi dialisado, seco e dissolvido em CCl_4 e foram obtidos os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C . Nestes espectros não apareceram sinais do monômero possivelmente devido ao processo de secagem.

A integração dos sinais de RMN de ^1H , supondo apenas a presença de poliestireno, Brij 35 e SDS, apresentou a seguinte composição mássica:

Poliestireno	98,9%
Brij 35	0,6%
SDS	0,5%

Apesar da coagulação de parte do polímero e do processo de diálise, a composição de surfactantes permaneceu praticamente a mesma, pois a quantidade de surfactantes inicialmente presente na síntese relativa a quantidade de monômero foi de 0,48 % tanto para o SDS quanto para o Brij 35.

d) Monômero residual

Com a finalidade de detectar o estireno presente no látex original e dialisado (PS02), adotou-se o seguinte procedimento de preparação da amostra para o RMN de ^1H e ^{13}C : o látex foi congelado, em seguida extraído com CCl_4 , na temperatura ambiente, e a solução obtida foi seca com peneira molecular.

Os espectros de RMN ^{13}C apresentou pico em 113,28 ppm atribuído ao carbono vinílico. Os espectros de prótons apresentaram os sinais de estireno em 5,1 e 5,6 ppm. O teor de monômero residual no látex original de poliestireno foi de 9,8% e no látex dialisado de 3,8%. O coágulo obtido no processo de síntese foi dissolvido e a seguir foi feito RMN de ^1H e ^{13}C . O RMN do coágulo original apresentou 19,3% de monômero.

Os espectros de prótons, na região de 5 a 7,5 ppm, do coágulo original, látex original e látex dialisado estão mostrados no final desta seção.

e) taticidade

O espectro de RMN de ^{13}C do poliestireno (PS02) exibiu vários picos na região de 144,7 a 145,4 ppm, característicos de poliestireno atático. Este comportamento era esperado, uma vez que a polimerização estereoespecífica (isotática ou sindiotática) só ocorre em outros tipos de polimerização e com o uso de catalisadores especiais [21].

O espectro de RMN de ^{13}C do poliestireno na região de 144,7 a 145,4 ppm está mostrado no final da seção.

f) PSAA

O espectro de RMN de prótons do poli[estireno-co-(ácido acrílico)] na região aromática é semelhante ao espectro do homopolímero, indicando que as sequências de estireno no copolímero são longas, devido à pequena proporção de ácido acrílico (< 2%).

DISCUSSÃO

O estireno necessita de um inibidor durante o processo de transporte e armazenagem. O *t*-butil catecol (15 a 50 ppm) é o inibidor mais comum em estireno comercial [22]. A análise do estireno comercial, usado nas polimerizações, não detectou a presença de inibidores, que portanto não interferem na análise do polímero formado.

A análise do látex de poliestireno (PS02) mostra que o monômero residual no látex original chegou a cerca de 10% ($350 \times 0,22 \times 0,10 = 7,7 \text{ g}$) e no coágulo a cerca de 19% ($28 \times 0,19 = 5,3 \text{ g}$). Portanto, 13g de monômero não reagiram. A conversão de monômero a polímero nesta preparação (PS02) foi de 87,5%.

O látex de poliestireno (PS01), após dialisado e seco, apresentou um teor de surfactantes de aproximadamente 1%. Esta quantidade é relativamente alta, considerando que a diálise do PSAA removeu cerca de 80% dos emulsionantes, como detectado por infravermelho, e na síntese foi colocado cerca de 1% em relação ao monômero. Este resultado pode ser devido à baixa conversão monômero $\Rightarrow$ polímero nesta preparação.

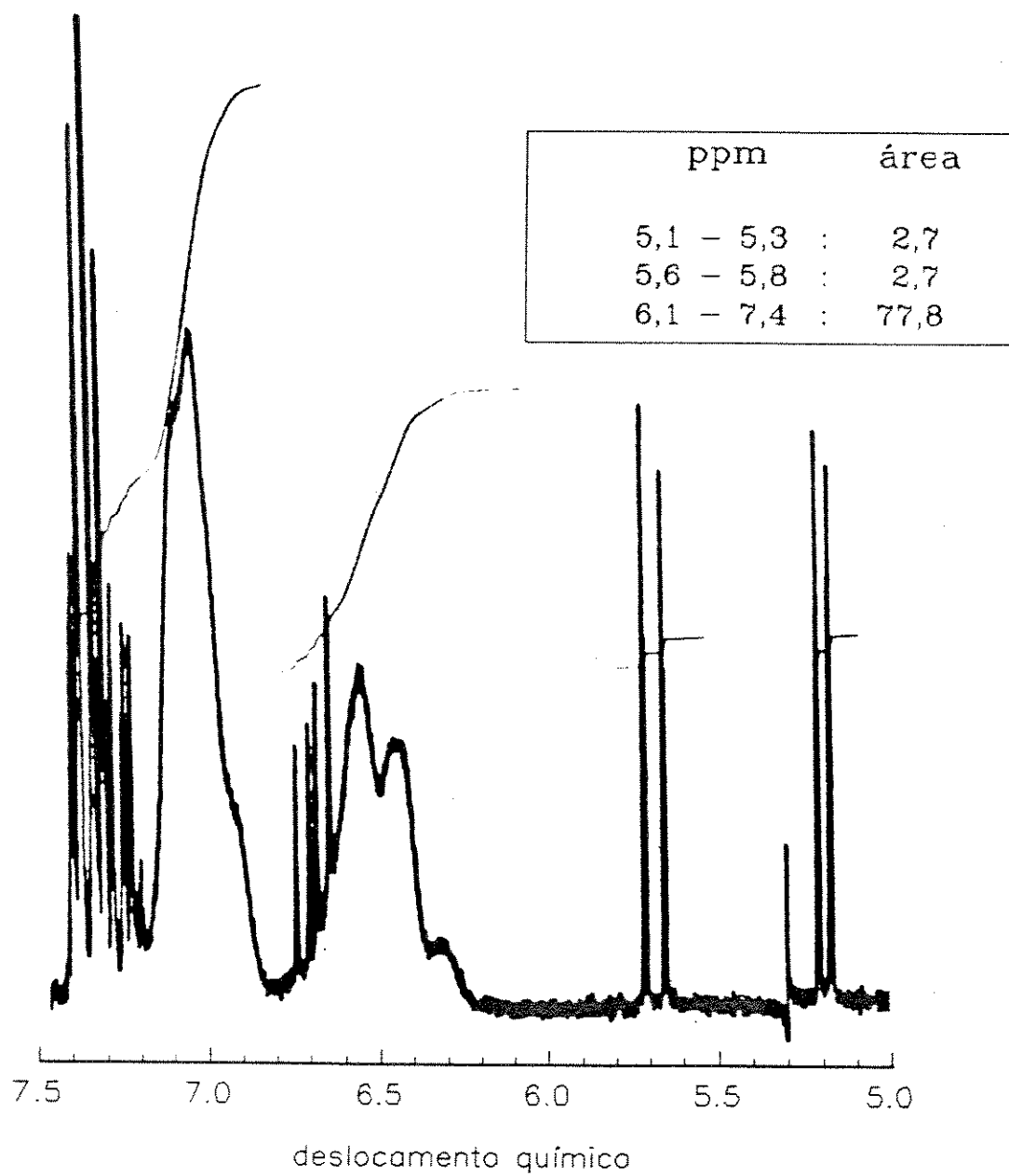
CONCLUSÃO

O teor de emulsionantes após a diálise do látex de poliestireno obtido em uma das preparações é aproximadamente 1 % em peso em relação ao polímero.

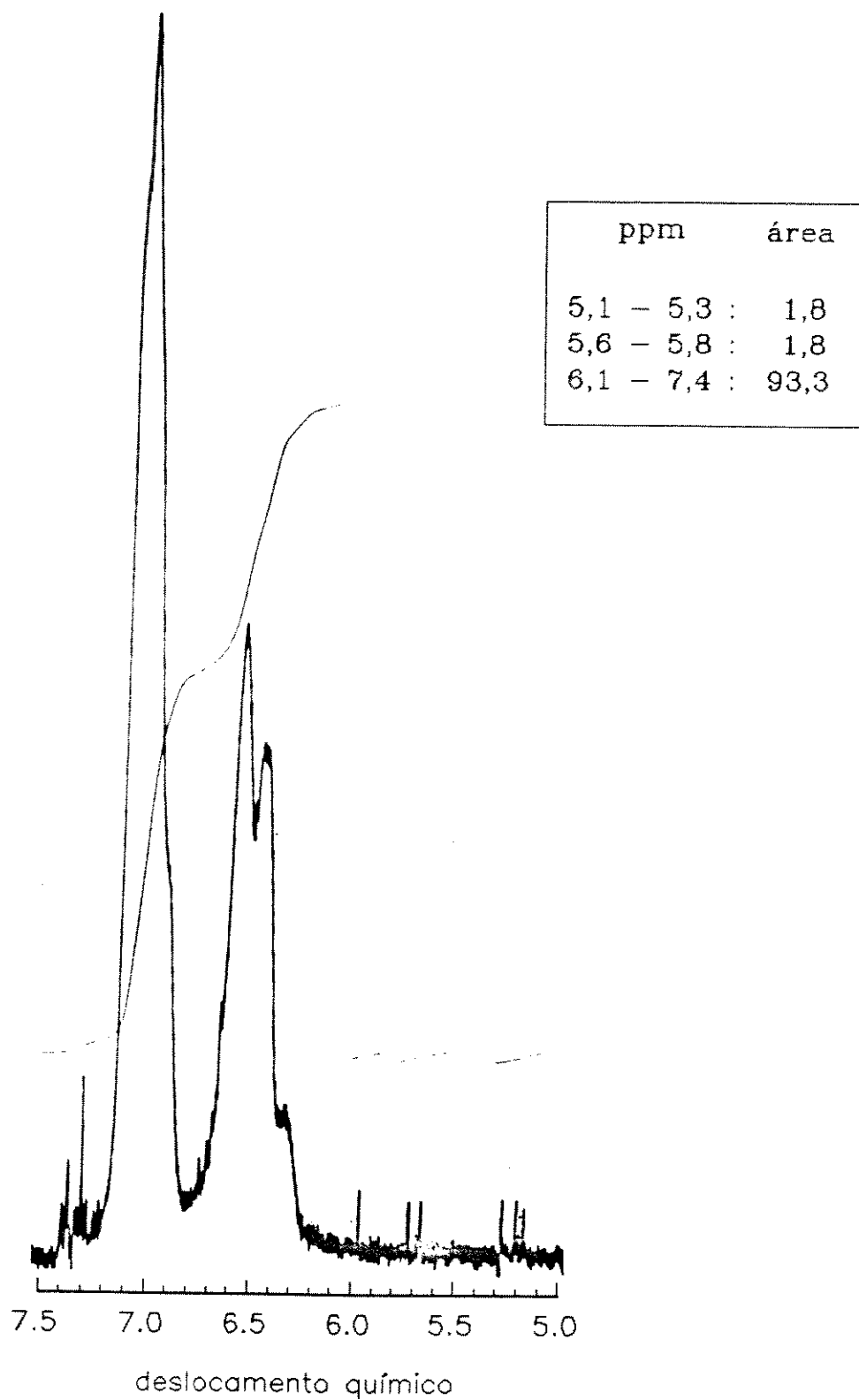
O processo de diálise, que removeu eletrólitos e parte dos emulsionantes, conseguiu remover também mais de 50% do monômero residual presente no látex original.

O poliestireno é atático e no copolímero de estireno-ácido acrílico, as unidades estirênicas formam sequências longas, como se fosse um homopolímero.

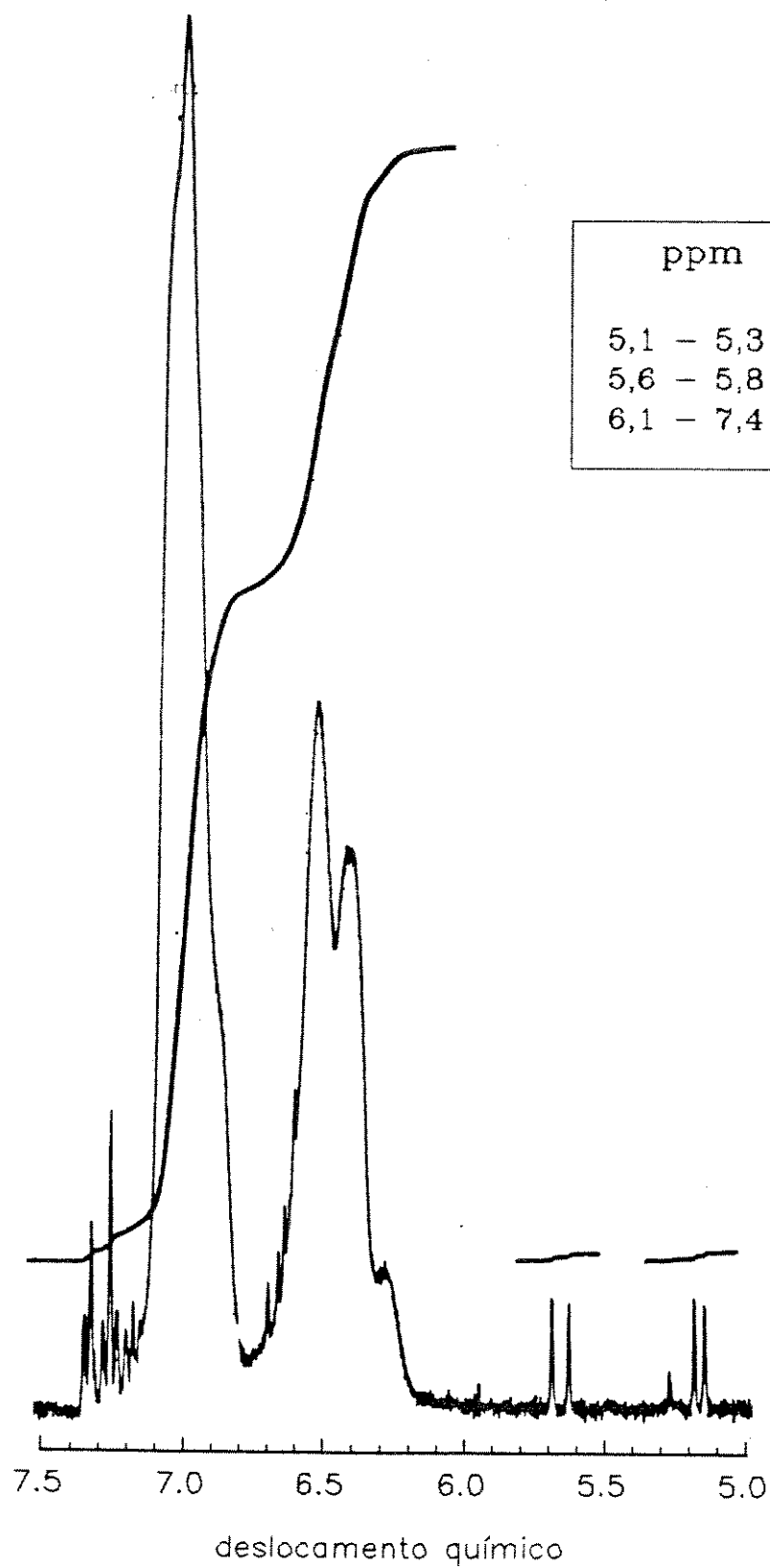
Espectro de RMN de prótons na região de 5 a 7,5 ppm do coágulo original



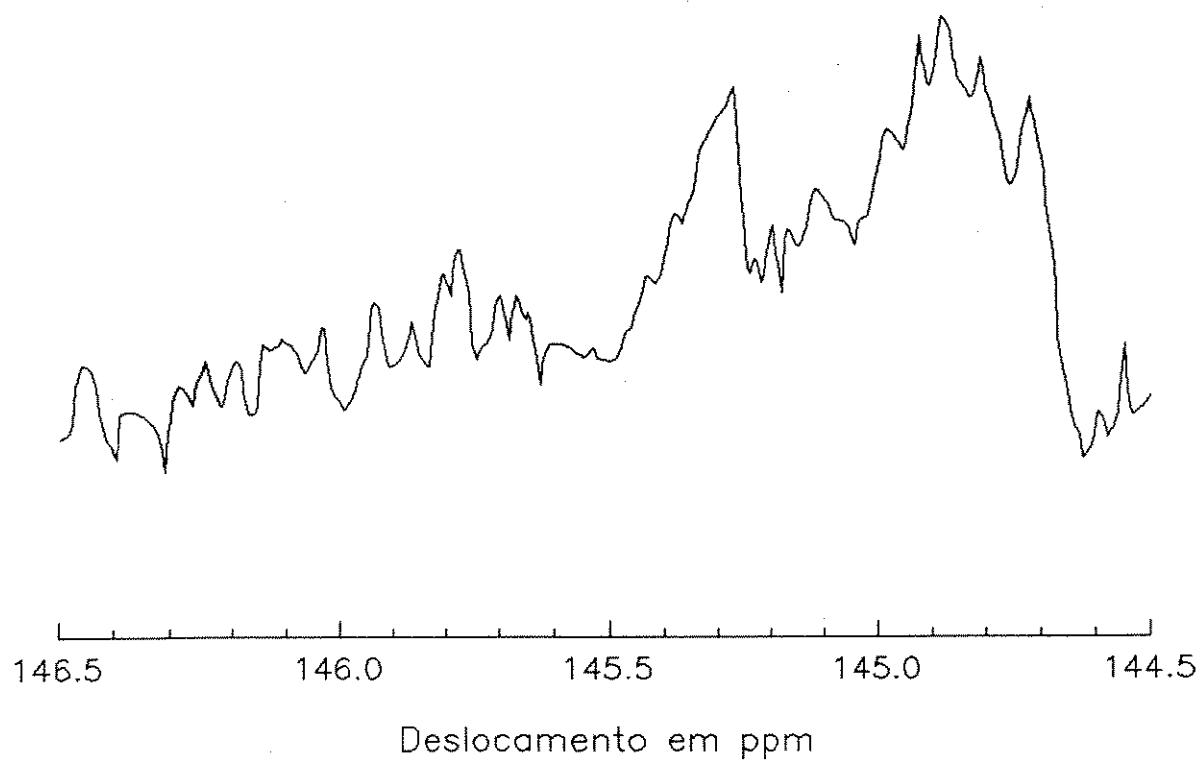
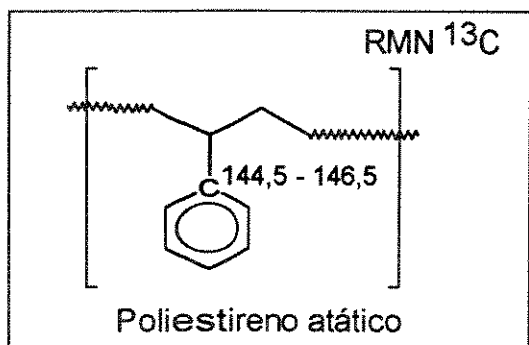
Espectro de RMN de prótons na região de 5 a 7,5 ppm do látex original



Espectro de RMN de prótons na região de 5 a 7,5 ppm do látex dialisado



Espectro de RMN de ^{13}C do Poliestireno



DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Introdução	45
Poliestireno	46
Objetivo	46
Parte experimental.....	46
Resultados.....	47
Discussão	48
Conclusão	49
Difratograma de raios-X.....	50

INTRODUÇÃO

O método de espalhamento de raios-X é uma das técnicas mais antigas e mais usadas no estudo da estrutura dos polímeros. Um feixe de raios-X incidente em um material é parcialmente absorvido, outra parte é espalhada e o restante é transmitido sem modificação. O espalhamento dos raios-X ocorre como um resultado da interação com os elétrons no material. Os raios-X espalhados sofrem interferência entre si e produzem um padrão de difração que varia com o ângulo de espalhamento. A variação da intensidade espalhada e difratada com o ângulo dá informações sobre a distribuição de densidade eletrônica e, portanto, das posições atômicas dentro do material [23].

As técnicas de espalhamento de raios-X mais comuns são o espalhamento de raios-X de ângulo largo (WAXS = *wide-angle X-ray scattering*) e espalhamento de raios-X de ângulo pequeno (SAXS = *small-angle X-ray scattering*). Em termos gerais, WAXS é usado para obter informações na escala de 1 nm ou menor e SAXS na escala de 1-1000 nm [23].

O padrão de espalhamento de um polímero amorfo consiste somente de picos amorfos alargados (halos), que entretanto, oferecem muitas informações úteis sobre o estado de empacotamento das moléculas no interior do polímero amorfo [23]. A relação de Bragg, escrita como $d = \lambda / 2 \cdot \sin \theta$, onde λ é o comprimento de onda da radiação e θ o ângulo de máxima intensidade de espalhamento, pode ser usada como uma boa regra prática para estimar a escala de tamanho d da estrutura responsável pelo espalhamento. Em WAXS, o menor ângulo 2θ no qual a intensidade pode ser medida convenientemente está em torno de 6° [23].

Em polímeros não-cristalinos, o espaçamento médio molecular entre cadeias ($\langle R \rangle$) em ângstrons é calculado a partir do máximo mais intenso, através da equação [24]:

$$\langle R \rangle = \frac{5}{8} \times \frac{\lambda}{\sin \theta}$$

A largura a meia altura (HW) da banda de maior intensidade é usada para descrever a distribuição do espaçamento médio molecular entre cadeias [24].

POLUESTIRENO

Os máximos numa curva de WAXS correspondentes a distâncias menores que 4 Å, surgem indubitavelmente de distâncias intramoleculares, isto é, dos pares de carbono-carbono conectados entre si diretamente ou através de poucas ligações covalentes (vizinhos próximos). Os picos a distâncias maiores surgem de efeitos **inter** e **intramoleculares**. A diferenciação entre picos intermoleculares e intramoleculares pode ser auxiliada pelo estudo de amostra altamente orientada, porque a intensidade de espalhamento dos picos devidos a pares intramoleculares tende a concentrar-se ao longo do meridiano e aqueles devido a pares intermoleculares ao longo do equador [23].

O padrão WAXS de $5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ para o poliestireno atático é a soma de, no mínimo, três halos que se sobrepõem. A designação exata dos halos $2\theta \cong 10^\circ$ e $2\theta \cong 19^\circ$ do poliestireno é tema de controvérsias [25].

O período de identidade medido do poliestireno sindiotático é 5,06 Å, enquanto que do poliestireno isotático cristalino é 6,65 Å [19].

OBJETIVO

A técnica de difração de raios-X foi empregada para a) comparar a distribuição de espaçamento médio molecular entre cadeias do homopolímero (PS) e copolímero (PSAA) e b) avaliar o efeito do intumescimento com tolueno sobre o poliestireno extrudado.

PARTE EXPERIMENTAL

Os difratogramas de raios-X foram obtidos no difratômetro de raios-X Shimadzu modelo XD - 3A nas seguintes condições:

⇒	Varredura (2θ)	50 - 5°
⇒	Corrente	20 mA
⇒	Registro	1° /2 θ /cm
⇒	Fonte	Cobre K α ($\lambda = 1,5418$ Å)
⇒	Tensão	30 Kv

Os difratogramas obtidos estão mostrados no final desta seção.

RESULTADOS

Para obter informações sobre o halo de maior intensidade, foi feita a decomposição numérica (deconvolução) do difratograma. Os padrões WAXS foram resolvidos dentro de dois componentes que descreveram o envelope do espectro $I(2\theta)$ pelo somatório de uma Gaussiana e uma Lorentziana:

$$I(x) = a \cdot \exp\{-(x-b)/c\}^2 + d / \{1 + [(x-e)/f]^2\} + \text{linha base}$$

Os parâmetros a , b , c , d , e e f foram obtidos através do algoritmo de regressão não-linear de Marquardt-Levenberg. Os parâmetros correspondentes à Gaussiana (a , b e c), à Lorentziana (d , e e f) e à linha de base que descrevem os difratogramas obtidos estão apresentados na tabela 9. Os parâmetros relativos à Lorentziana foram utilizados no cálculo dos valores de $\langle R \rangle$ e HW apresentados na tabela 10. Um exemplo de cálculo de $\langle R \rangle$ e HW está mostrado no apêndice 3.

Tabela 9: Parâmetros das curvas usadas na deconvolução dos difratogramas de raios-X do PS e PSAA

Amostra	a	b 2 θ	c	d	e 2 θ	f	linha base
PS01	12,61	10,11	2,92	44,79	19,10	4,09	11,0
PS03	14,81	10,07	3,21	38,66	18,62	4,00	11,5
PS03 intumescido	30,62	9,29	4,32	51,95	18,78	3,67	11,0
PSAA látex	12,74	9,85	2,75	31,99	18,95	5,75	10,5
PSAA coágulo	6,56	10,07	2,06	35,52	19,21	4,86	10,5

O difratograma de raios-X do látex de poliestireno dialisado e seco (PS01) apresentou afastamento médio entre cadeias de 5,81 Å com largura a meia altura de 2,06 Å (tabela 10). A fita do poliestireno extrudado (PS03) apresentou afastamento médio entre cadeias de 5,96 Å. Quando a fita foi intumescida em tolueno (PS03 intumescido) por três dias, apresentou afastamento pouco menor e com distribuição mais estreita que a fita não intumescida.

Tabela 10: Valores de $\langle R \rangle$ e $\langle HW \rangle$ calculados através dos parâmetros da lorentziana.

Amostra	$\langle R \rangle$ Å	$\langle HW \rangle$ Å
PS01	$5,81 \pm 0,03$	$2,06 \pm 0,04$
PS03	$5,96 \pm 0,03$	$2,13 \pm 0,04$
PS03 intumescido	$5,91 \pm 0,03$	$1,91 \pm 0,04$
PSAA látex	$5,85 \pm 0,03$	$3,10 \pm 0,05$
PSAA coágulo	$5,78 \pm 0,03$	$2,47 \pm 0,04$

Os difratogramas de raios-X do látex e do coágulo de poli[estireno-co-(ácido acrílico)] apresentam máximos de intensidade em posições ligeiramente diferentes. O cálculo da distância média entre cadeias a partir destes valores (tabela 10), indica que as cadeias do polímero no látex dialisado e seco estão, em média, mais afastadas que as cadeias no coágulo original, enquanto que o desvio médio da distribuição destas distâncias, indicado pelas larguras à meia altura, é mais estreito no coágulo original.

A comparação entre látex dialisado e seco do homopolímero (PS01) e copolímero (PSAA) mostra sensível diferença na distribuição de $\langle R \rangle$, sendo menor ($2,06 \text{ Å}$) no homopolímero.

DISCUSSÃO

O processo de extrusão da fita de poliestireno aumentou a distância entre cadeias e sua distribuição em relação ao poliestireno não extrudado. Isto pode ser entendido considerando que as cadeias de poliestireno altamente emaranhadas se rearranjam sob tensão, causando um aumento na distância inter e intra cadeias [13].

O intumescimento da fita de poliestireno levou a uma distribuição bem mais estreita em torno do valor médio, mesmo se comparado ao látex não extrudado. Isto é atribuído à maior facilidade de acomodação de cadeias de poliestireno quando se introduz (e depois se evapora) um solvente (plastificante), comparado ao polímero formado no látex ou ao polímero extrudado.

A distribuição de $\langle R \rangle$ no homopolímero é mais estreita que no copolímero de estireno e ácido acrílico. Isto é atribuído à presença eventual de unidades acrílicas entre as unidades de estireno. Estas contribuem para produzir um empacotamento mais irregular das cadeias poliméricas, que se traduz no aumento de HW.

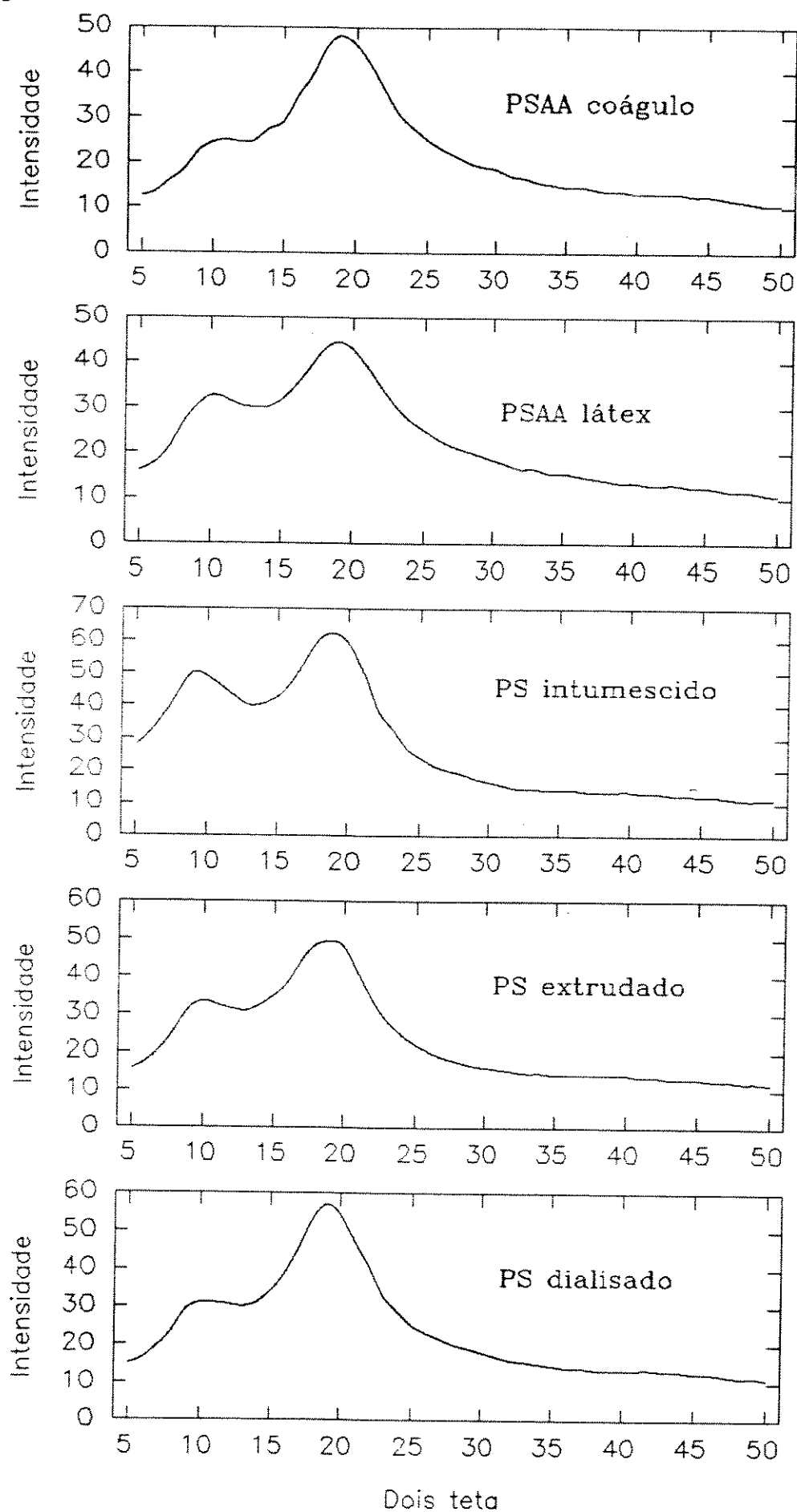
CONCLUSÃO

O espaçamento característico do poliestireno atático é intermediário entre o poliestireno isotático e sindiotático.

O processo de extrusão levou a um aumento na distância entre cadeias e o intumescimento da fita extrudada permitiu uma melhor acomodação das cadeias.

A presença das unidades acrílicas alarga a distribuição (HW) em torno do valor médio ($\langle R \rangle$).

Difratogramas de raios-X



DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR

Introdução	52
Viscometria.....	52
Cromatografia de permeação em gel.....	52
Objetivo	53
Parte experimental.....	53
a) Viscometria.....	53
b) Cromatografia de permeação em gel	53
Resultados.....	54
Discussão	57
Conclusão	57

INTRODUÇÃO

As dimensões das cadeias dos polímeros podem ser expressas de diversas formas; tais como: massa molecular, grau de polimerização, volume hidrodinâmico, raio de giração, etc. Além disso, numa mesma amostra existem cadeias poliméricas de tamanhos diferentes que geram uma distribuição de tamanho molecular (MWD = *Molecular Weight Distribution*). A MWD é medida pelo índice de polidispersidade (d) que é a razão entre massa molecular ponderado por massa (M_w) e o massa molecular ponderado pelo número (M_n) [2]:

$$d = \frac{M_w}{M_n}$$

Dependendo do processo de síntese pode se obter MWD estreito ($d \cong 1$), por exemplo, o processo de polimerização aniônica de poliestireno ($d = 1,02$), ou bastante largos como a polimerização de olefinas usando o catalisador de Ziegler-Natta ($d = 5$ a 25). Valores característicos de polimerização radicalar estão na faixa de $2,0$ a $5,0$ [2].

VISCOMETRIA

A viscometria de soluções de polímeros é um dos métodos mais utilizados para a caracterização de macromoléculas por ser rápido, simples e fornecer informações sobre tamanho molecular médio, raio de giração e distâncias entre pontas de cadeia (*end-to-end*) de moléculas lineares e ramificadas. A viscometria não é um método absoluto de determinação de massa molecular, pois não é conhecida uma relação exata entre a viscosidade intrínseca e o massa molecular [26].

CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL

A cromatografia de permeação em gel (GPC = *Gel Permeation Chromatography*), também chamada de cromatografia por exclusão de tamanho, é um método padrão na caracterização de polímeros. GPC é um método relativo. Dados experimentais do cromatograma de eluição são convertidos numa curva de distribuição de massa molecular através de uma curva de calibração. O perfil da curva de eluição é determinado pela distribuição de massa molecular do polímero [26].

OBJETIVO

1. Comparar as massas molares do látex e coágulo do poliestireno através da viscometria.
2. Determinar os parâmetros da distribuição de massa molar do poliestireno por GPC.

PARTE EXPERIMENTAL

a) viscometria

As amostras do látex dialisado (PS02) e do coágulo (PS02) do poliestireno foram dissolvidos em tolueno numa concentração conhecida. A seguir foram medidos os tempos de escoamento num viscosímetro capilar de diluição, à temperatura ambiente ($t_{amb.} = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$). Além do solvente puro, foram medidos os tempos de escoamento de 6 soluções de concentrações diferentes de cada amostra. O tempo de escoamento de cada solução foi medida 4 vezes.

b) cromatografia de permeação em gel

Esta determinação foi realizada no Instituto de Macromoléculas-UFRJ.

A cromatografia de permeação em gel da amostra foi realizada em um cromatógrafo Toyo Soda HLC-803A, utilizando colunas de Ultrastyrigel com limite de exclusão de 10^3 a 10^5 Å, na temperatura de $28\text{ }^{\circ}\text{C}$ e utilizando solução de 0,2% de látex (PS01) dialisado e liofilizado em tolueno. A curva de calibração do equipamento foi feita empregando-se padrões de poliestireno e o detector registrava variações no índice de refração.

A amostra apresentou uma distribuição quase simétrica com M_n de cerca de 85000 e M_w de 220000 g/mol. A polidispersidade é de 2,6.

RESULTADOS

Os tempos de escoamento relativos ao coágulo e ao látex estão apresentados nas tabelas 11 e 12, respectivamente.

Tabela 11: Tempos de escoamento e seus respectivos desvios padrões para soluções de poliestireno, obtidas a partir da dissolução do coágulo em tolueno.

Concentração g/100 ml	tempo (s)	desvio padrão (s)
0,000	52,3	0,2
0,093	57,8	0,1
0,204	65,0	0,2
0,340	74,5	0,3
0,437	81,8	0,1
0,509	87,7	0,1
0,566	92,3	0,2

Tabela 12: Tempos de escoamento e seus respectivos desvios padrões para soluções de poliestireno, obtidas a partir da dissolução do látex em tolueno.

Concentração g/100 ml	tempo (s)	desvio padrão (s)
0,000	53,9	0,1
0,102	60,2	0,2
0,224	69,1	0,1
0,373	81,8	0,1
0,479	92,1	0,2
0,559	100,1	0,1
0,621	107,1	0,3

Usando os tempos de escoamento obtidos (tabelas 11 e 12) foram calculados as seguintes grandezas:

Viscosidade relativa: $\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \cong \frac{t}{t_0}$

Viscosidade específica: $\eta_{esp} = \eta_r - 1 = \frac{(t - t_0)}{t_0}$

Viscosidade reduzida: $\eta_{red} = \frac{\eta_{esp}}{C}$

Viscosidade inerente: $\eta_{iner} = \frac{\ln \eta_r}{C}$

Viscosidade intrínseca: $[\eta] = (\eta_{esp}/C)_{c=0} = [(\ln \eta_r)/C]_{c=0}$

Tabela 13: Viscosidade relativa, viscosidade específica, viscosidade inerente e viscosidade reduzida de soluções de poliestireno, obtidas a partir da dissolução do coágulo em tolueno.

concentração g/100 ml	η_r	η_{esp}	η_{iner} dl/g	η_{red} dl/g
0,000	1,0000	0,0000	1,0974*	1,0969*
0,093	1,1051	0,1051	1,0792	1,1354
0,204	1,2430	0,2430	1,0673	1,1923
0,340	1,4240	0,4240	1,0409	1,2485
0,437	1,5636	0,5636	1,0235	1,2906
0,509	1,6741	0,6741	1,0115	1,3233
0,566	1,7645	0,7645	1,0033	1,3507

*valores extrapolados para c=0

Tabela 14: Viscosidade relativa, viscosidade específica, viscosidade inerente e viscosidade reduzida de soluções de poliestireno, obtidas a partir da dissolução do látex em tolueno.

concentração g/100 ml	η_r	η_{esp}	η_{iner} dl/g	η_{red} dl/g
0,000	1,0000	0,0000	<i>1,0558*</i>	<i>1,0516*</i>
0,102	1,1151	0,1151	1,0683	1,1284
0,224	1,2811	0,2811	1,1057	1,2548
0,373	1,5171	0,5171	1,1174	1,3863
0,479	1,7076	0,7076	1,1171	1,4772
0,559	1,8563	0,8563	1,1066	1,5318
0,621	1,9852	0,9852	1,1042	1,5865

*valores extrapolados para $c=0$

Usando as viscosidades intrínsecas obtidas nas tabelas 13 e 14 na equação quadrática determinada para poliestireno atático a 25°C por Wagner [27]:

$$\text{Log}[\eta] = A + B \cdot \text{Log } M + C \cdot (\text{Log } M)^2$$

onde $A = -0,538 \pm 0,075$; $B = 0,203 \pm 0,0321$ e $C = 0,0471 \pm 0,0033$, a massa molar é $3,6 \times 10^5$ g/mol para o coágulo e $3,4 \times 10^5$ g/mol para o látex. O erro envolvido no ajuste desta equação quadrática é de 6% [27].

Usando a equação de Mark-Houwink $[\eta] = K \cdot M^a$, onde $a = 0,73$ e $K = 9,77 \times 10^{-3}$ ml/g para tolueno a 25 °C, obtêm-se 350.000 g/mol para o coágulo e 330.000 g/mol para látex. O erro envolvido neste ajuste linear é de 14% [27]

A diferença entre as massas molares do látex e coágulo é inferior a 6 %, portanto, dentro do erro na adequação dos parâmetros da equação quadrática.

DISCUSSÃO

A massa molar obtida por GPC para o látex dialisado e liofilizado (PS01) foi bastante inferior ao obtido por viscometria (PS02), embora estes látex tenham sido preparados de modo idêntico. Isto indica que a irreprodutibilidade na preparação (formação de menor quantidade de coágulo na polimerização PS01 que PS02) se reflete também na massa molar destes látex, pois ao contrário do observado, as massas molares obtidas por viscometria são geralmente inferiores em 10 a 20% aos valores obtidos para M_w por GPC, para uma mesma amostra [26].

CONCLUSÃO

A diferença de massa molar entre coágulo e látex (PS02), obtida por viscometria, está compreendida dentro do erro na determinação dos parâmetros da equação quadrática. Portanto, não há diferença de massa molar entre látex e coágulo obtido na mesma polimerização.

O látex PS01 apresentou massa molar cerca de 2/3 da massa molar do látex PS02, indicando que durante a polimerização, o látex com massa molar maior ocorre simultaneamente à formação de uma quantidade maior de coágulo.

DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS

Introdução	59
Objetivo	61
Parte experimental.....	61
a) microscopia eletrônica de transmissão.....	61
b) espectroscopia de correlação de fótons.....	62
Resultados.....	62
Discussão	65
Conclusão	66

INTRODUÇÃO

Algumas das principais características das dispersões coloidais são o tamanho e a forma das partículas, desde que muitas outras propriedades do sistema são influenciadas por estes fatores. Os sistemas de partículas monodispersas têm grande importância como modelos do comportamento coloidal, porém a maioria das dispersões coloidais de interesse científico e tecnológico consistem de partículas que diferem acentuadamente em tamanho. O conhecimento da distribuição de tamanho das partículas (**PSD** = *Particle size distribution*) é importante no estudo de sistemas coloidais [28].

A principal característica de uma distribuição é a **média**, que mede a tendência central, e o **desvio padrão**, o qual mede o espalhamento dos dados [28].

O diâmetro médio de uma distribuição de partículas é definido por:

$$\bar{d} = \sum f_i \times d_i,$$

onde f_i é a fração do número de partículas representada pelo diâmetro d_i .

O desvio padrão (σ) de uma distribuição de partículas é definido por:

$$\sigma = \left\{ \sum_i f_i \times (d_i - \bar{d})^2 \right\}^{1/2}$$

De modo genérico, uma distribuição pode ser analisada por seus momentos. O j -ésimo momento de uma distribuição de d_i sobre o ponto d_0 é definido pela relação [29]:

$$M_j = \sum_i f_i \times (d_i - d_0)^j$$

- ⇒ O primeiro momento ($j = 1$) sobre a origem ($d_0 = 0$) é a média.
- ⇒ O segundo momento ($j = 2$) sobre a média ($d_0 = \bar{d}$) é o quadrado do desvio padrão (conhecido como variância).
- ⇒ O terceiro momento ($j = 3$) sobre a média ($d_0 = \bar{d}$) é uma medida da assimetria da distribuição (*skewness*). O coeficiente do momento de assimetria é uma

grandeza adimensional definida pela razão entre o terceiro momento e o cubo do desvio padrão. Numa curva simétrica (p. ex. a curva normal), o coeficiente do momento de assimetria é zero.

- ⇨ O quarto momento ($j = 4$) sobre a média ($d_0 = \bar{d}$) é chamado curtose (*kurtosis*). A curtose pondera mais fortemente os pontos distantes da média, e é assim uma medida do tamanho da cauda da distribuição. O coeficiente do momento de curtose é uma grandeza adimensional definida pela razão entre o quarto momento e a quarta potência do desvio padrão. Numa curva normal, o coeficiente do momento de curtose é três [29].

Um modo simplificado de caracterizar uma distribuição de partículas é calcular sua **polidispersidade**, definida como [28]:

$$P_d = \left\{ 1 + \frac{\sigma^2}{(\bar{d})^2} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

O espalhamento do diâmetro em sistemas de látex polimérico é frequentemente caracterizado pelo coeficiente de variação (C.V.), definido por:

$$\text{C.V.} = \frac{\sigma}{\bar{d}} \times 100\%$$

Um sistema é considerado monodisperso se o coeficiente de variação for menor que 10% [28].

O tamanho das partículas de látex é comumente medido por técnicas de espalhamento de luz [30,31 e 32] e por microscopia eletrônica de transmissão (TEM = *Transmission Electron Microscope*).

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica frequentemente utilizada, pois permite uma determinação visual do tamanho, forma e a distribuição de tamanho das partículas. A capacidade de determinação visual tem auxiliado na observação de formação de pontes interpartículas, partículas de morfologias anômalas e de frações de pequenas partículas de látex resultantes de nucleação secundária [33].

Para a obtenção de uma distribuição de tamanho das partículas por microscopia eletrônica de transmissão, que tenha significado estatístico, é

necessário medir, no mínimo, 3000 partículas [34], embora tratando-se de látex esféricos e relativamente monodispersos, este número seja normalmente bem menor, sendo comum a utilização de *ca* 150 partículas [35,36].

OBJETIVO

1. Determinar a distribuição de tamanho das partículas de PSAA, determinar as PSDs de frações de PSAA separadas por velocidade de sedimentação e avaliar a mudança na PSD com o tempo de armazenamento do PSAA.
2. Determinar as distribuições de tamanho das partículas de poliestireno obtidas nesse trabalho e os efeitos do meio sobre as dimensões das partículas.

PARTE EXPERIMENTAL

a) Microscopia Eletrônica de Transmissão

As telas de cobre de 200 mesh, próprias para TEM, foram recobertas com um filme de parlódio (nitrato de celulose). Sobre este foi depositado um filme de carbono por evaporação. Uma gota de látex diluído (< 4% de sólidos) foi depositada na tela e seca ao ar. Cada tela foi observada no microscópio de transmissão, sendo fotografados vários campos contendo o maior número de partículas passíveis de medida. A PSD foi construída de medidas diretas do diâmetro de cada partícula nas fotografias, agrupadas por classes a cada 10 nm.

Quatro amostras de látex de poli[estireno-co-(ácido acrílico)] foram observadas no TEM:

- ⇒ O látex de PSAA dialisado (PSAA);
- ⇒ O látex de PSAA dialisado e fracionado em 2 partes por centrifugação (PSAA sup. e PSAA inf.);
- ⇒ O PSAA original redisperso no ultrassom (PSAA red.).

Cinco amostras de látex de poliestireno foram observadas no TEM:

- ⇒ Os látex dialisado de poliestireno, sintetizados segundo o mesmo procedimento, denominados PS01, PS02 e PS03;
- ⇒ O látex original PS02;
- ⇒ O látex dialisado PS02 diluído em uma solução de KCl 10^{-3} M.

b) Espectroscopia de correlação de fótons

A amostra de látex dialisado PS02 foi também analisada no contador de partículas Coulter N4M versão 10.1 B, no ângulo de 90° por 400 segundos, na faixa de 3 a 300nm

RESULTADOS

O látex de PSAA dialisado apresentou tamanho médio *ca* 70 nm, coeficiente de assimetria positivo e coeficiente de variação de *ca* 20 % (tabela 15).

O látex de PSAA dialisado na centrifugação em gradiente de densidade de sacarose a 3000 rpm apresenta, antes de atingir o equilíbrio isopícnico, 2 bandas distintas (ver figura 2 do capítulo VII). A banda menor (PSAA inf) sedimenta mais rapidamente que a maior (PSAA sup). Estas bandas foram fracionadas e observadas por microscopia. A banda mais lenta (PSAA sup.) apresentou mesmo diâmetro médio e coeficiente de variação menor (tabela 15) que a banda mais rápida (PSAA inf.). Como na condição isopícnica, o látex de PSAA apresenta apenas uma banda, o resultado obtido por TEM leva à suposição de que a banda mais rápida, portanto unidades cinéticas maiores, seja constituída de partículas grandes e, principalmente, de associação de partículas menores (dubletes, etc.). Este resultado será discutido no capítulo VII.

O látex de PSAA original, após 2 anos acondicionado num frasco de vidro, estava pastoso. Foi diluído em água destilada e depois redisperso em um banho de ultrassom. A seguir, foi diluído e aplicado sobre a tela de microscopia. Os parâmetros que caracterizam a distribuição não apontam nenhuma diferença entre o látex de PSAA antes e depois do envelhecimento seguido da redispersão (tabela 15).

Tabela 15: Distribuição de tamanho do látex de poli[estireno-co-(ácido acrílico)] e os parâmetros relativos a esta distribuição.

classe nm	PSAA %	PSAA sup. %	PSAA inf. %	PSAA red %
40-50	0,00	1,14	3,31	4,62
50-60	22,63	11,36	19,01	9,62
60-70	31,52	27,27	22,31	31,15
70-80	29,51	44,32	41,32	28,46
80-90	8,60	10,23	4,96	12,31
90-100	4,02	3,41	4,13	5,77
100-110	1,43	1,14	1,65	5,77
110-120	0,86	1,14	2,48	0,77
120-130	1,15	0,00	0,83	1,15
130-140	0,29	0,00	0,00	0,38
número	349	88	121	260
média nm	70,5	72,2	71,2	73,8
σ nm	13,9	11,3	14,5	15,9
C.V. %	19,7	15,6	20,4	21,5
Assimetria	1,5	0,7	1,1	0,9
Curtose	6,4	5,0	5,1	4,2
P_d	1,019	1,012	1,021	1,023

Os látex de poliestireno dialisado, sintetizados segundo a mesma receita, foram observados no microscópio eletrônico de transmissão. O diâmetro médio variou de 79 a 84 nm, com coeficiente de variação de 9,7 a 14 % (tabela 16).

O látex original PS02 e o látex dialisado PS02 diluído com KCl foram observados também ao TEM. Não foram observadas diferenças sensíveis no tamanho das partículas destes látex (tabela 16).

Tabela 16: Distribuição de tamanho dos látex de poliestireno e os parâmetros relativos a esta distribuição.

classe nm	PS01 %	PS02 %	PS02 ori %	PS02 KCl %	PS03 %
40-50	1,00	0,00	2,03	0,43	0,00
50-60	8,00	3,70	1,35	3,45	2,04
60-70	7,20	3,70	2,70	9,48	4,08
70-80	32,40	23,81	22,97	33,19	15,31
80-90	39,50	58,73	58,11	49,57	61,22
90-100	11,90	10,05	12,84	3,88	17,35
número	402	189	150	232	98
média nm	78,7	81,8	82,2	79,0	83,8
σ nm	11,0	8,5	9,1	8,7	8,1
C.V. %	14,0	10,3	11,1	11,1	9,7
Assimetria	-0,8	-1,2	-1,7	-1,0	-1,2
Curtose	3,4	5,0	7,6	4,1	5,2
P_d	1,010	1,005	1,006	1,006	1,005

A espectroscopia de correlação de fótons do látex dialisado de poliestireno (PS02) forneceu o coeficiente de difusão (5×10^{-8} cm²/segundos) e a distribuição de tamanho das partículas deste látex.

Utilizando os dados desta distribuição, temos:

Diâmetro Médio	94,1 nm
Desvio Padrão	13,0 nm
Coeficiente de Variação	14,0 %

Supondo que a distribuição de tamanho seja unimodal, temos:

Diâmetro Médio	88,8 nm
Desvio Padrão	19,0 nm
Coefficiente de Variação	21,4 %

DISCUSSÃO

O látex de PSAA tem um coeficiente de variação do diâmetro superior a 10% sendo, portanto, considerado polidisperso. A polidispersidade deste látex está ligada ao processo de síntese, pois a grande solubilidade das unidades acrílicas em água torna viável o crescimento das partículas, tanto nas micelas como na fase aquosa.

A redispersão do PSAA armazenado por dois anos não conduziu a nenhuma alteração na distribuição de tamanho das partículas, indicando que as interações que levaram à deposição de sólidos após dois anos de armazenamento são bastantes fracas e podem ser rompidas por ultrassom.

Os látex de poliestireno dialisado (PS01, PS02 e PS03) apresentaram PSDs semelhantes, indicando que a irreprodutibilidade com relação à quantidade de coágulo formado durante a síntese dos látex de poliestireno não afetou o tamanho das partículas medidas por TEM.

O uso de látex original ou diluído com KCl 10^{-3} M não trouxe diferenças significativas na distribuição de tamanho das partículas em comparação com o látex dialisado. Este resultado era esperado uma vez que, nas amostras preparadas para microscopia eletrônica, as cadeias dos surfactantes colapsam sobre a superfície das partículas [37], tornando o diâmetro das partículas indiferente ao meio em que se encontram.

Os valores médios obtidos por espalhamento de luz geralmente são maiores que os obtidos por TEM. Isto é devido ao efeito de inchamento das partículas provocado por monômeros residuais [38] e pelo aumento do raio hidrodinâmico devido a surfactantes. Ambos os efeitos não são detectados por microscopia eletrônica de transmissão.

CONCLUSÃO'

O látex de PSAA dialisado apresentou diâmetro médio *ca* 70 nm, coeficiente de assimetria positivo e coeficiente de variação de *ca* 20 %. O valor elevado do coeficiente de variação é atribuído aos diferentes *loci* de polimerização. O envelhecimento do látex não acarretou mudanças na sua PSD.

Os látex de PS apresentaram diâmetro médio *ca* 80 nm, coeficiente de assimetria negativo e coeficiente de variação de *ca* 10 %.

O diâmetro médio obtido por espalhamento de luz dinâmico é *ca* 10 nm maior que o obtido por TEM.

CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

Introdução	68
Objetivo	68
Parte experimental.....	68
Resultados.....	68
Discussão	70
Conclusão	70

INTRODUÇÃO

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é usada extensivamente em laboratórios de polímeros, industriais e de pesquisa, para caracterização de materiais, monitoramento e controle de qualidade dos produtos [39]. Uma curva de DSC de um polímero, a velocidades de aquecimento e resfriamento constantes, mostra os seus principais eventos térmicos. A temperatura de transição vítrea de um polímero pode ser obtida por esta técnica. Quando se deseja comparar resultados, é conveniente assegurar-se que todas as amostras terão a mesma história térmica; isto pode ser feito através de um procedimento idêntico para todas as amostras [40].

OBJETIVO

Determinar a temperatura de transição vítrea dos polímeros sintetizados.

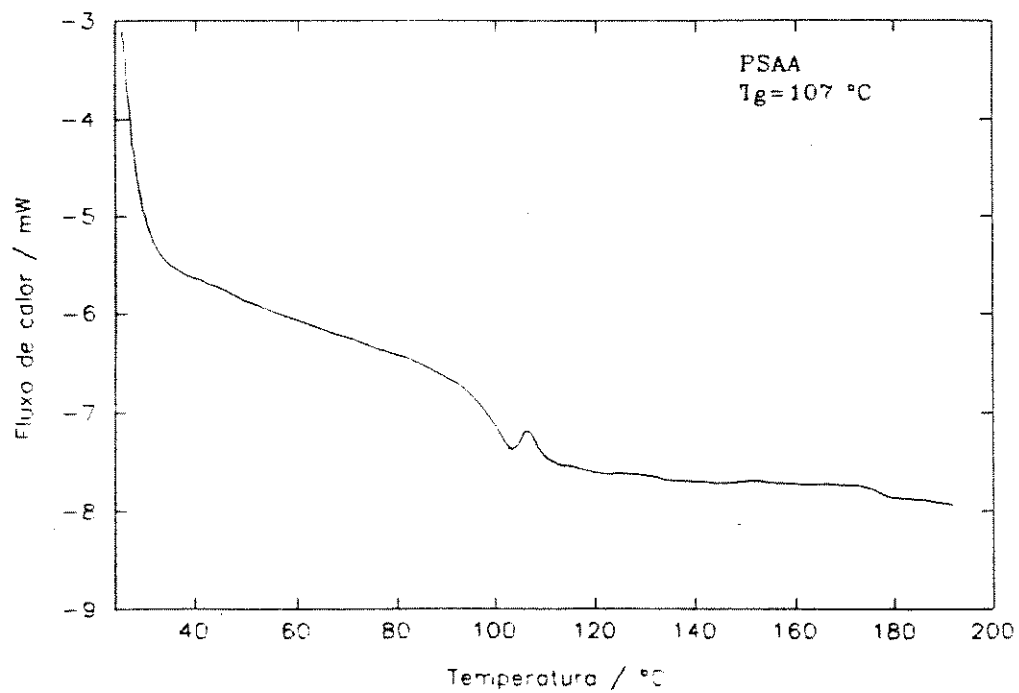
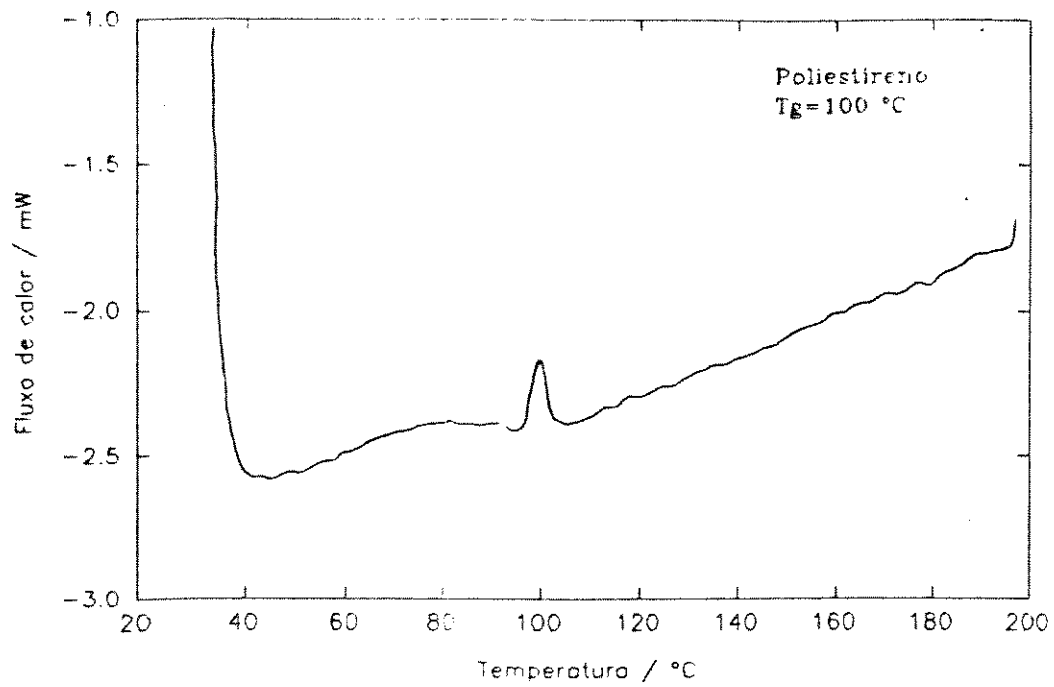
PARTE EXPERIMENTAL

O tratamento térmico inicial consistiu em aquecer a amostra na velocidade de 20 °C/min até 200 °C, manter nesta temperatura por 5 minutos e resfriar até 20 °C na velocidade de 5 °C/min. O registro dos termogramas foi feito a seguir, na velocidade de 10 °C/min até 200 °C, no analisador térmico DuPont 9900 equipado com módulo DSC 910.

RESULTADOS

Os traçados de DSC dos pós obtidos dos látex dialisados e secos de poliestireno (PS02) e poli[estireno-co-(ácido acrílico)] mostram transições em 100 °C e 107 °C, respectivamente. As curvas referentes a estes látex são mostradas a seguir.





Curvas de DSC dos látex dialisados e secos de PS e PSAA

DISCUSSÃO

Na maioria dos polímeros, T_g diminui com a diminuição da massa molecular [40]. Isto é um efeito do volume livre, pois quando a massa molecular diminui, o volume livre aumenta. As temperaturas de transição vítrea dos homopolímeros PAA e PS relatadas na literatura são 106 °C [41] e 100 °C [42], respectivamente.

A copolimerização de ácido acrílico com estireno, aumenta a temperatura de transição vítrea, não seguindo nenhuma regra de aditividade, como foi observado por Brannock *et al.* [41]; portanto, as diferenças de T_g entre o PS02 e PSAA podem ser devidas à presença de unidades acrílicas no PSAA e, talvez, a diferença de massa molar entre polímeros.

CONCLUSÃO

A temperatura de transição vítrea do copolímero de estireno e ácido acrílico (PSAA) é 107 °C e a do homopolímero (PS02) é 100 °C.

DENSIDADE

Introdução	72
Objetivo	72
Parte experimental.....	72
a) picnômetro	72
b) centrifugação isopícnica.....	72
Resultados.....	73
Discussão	74
Conclusão	75

INTRODUÇÃO

A densidade do poliestireno comercial está na faixa de 1,04 a 1,09 g/cm³, chegando a 1,10 g/cm³ no poliestireno de alto impacto. Os polímeros acrílicos como o poli(metacrilato de metila) (1,17 a 1,20 g/cm³) e acrílico de alto impacto (1,08 a 1,18 g/cm³) têm densidade geralmente mais elevada [1].

O conhecimento da densidade do polímero sólido é importante na previsão do comportamento das partículas de polímero no látex, principalmente em experimentos de centrifugação zonal isopícnica. Nestes experimentos, a densidade obtida é menor que a densidade do polímero sólido, pois a partícula migra até a posição isopícnica arrastando uma camada de solvatação que depende de sua carga superficial e força iônica do meio. Como a camada de solvatação tem uma densidade menor que o polímero, a unidade polímero + camada de solvatação terá densidade menor que o polímero [28]. A densidade do polímero sólido é o valor limite superior da densidade das partículas de látex, obtida em experimentos isopínicos.

OBJETIVO

Determinar as densidades dos polímeros sintetizados.

PARTE EXPERIMENTAL

a) Picnômetro

As medidas de densidade dos pós foram efetuadas no picnômetro micrometrics multivolume 1305 previamente calibrado com uma esfera de aço de volume conhecido.

b) Centrifugação isopícnica

A descrição detalhada dos experimentos isopínicos está nos capítulos 5 e 6. Nestes experimentos, o látex de poliestireno dialisado apresentou densidade de 1,050 g/cm³ e o látex dialisado de poli[estireno-co-(ácido acrílico)] a densidade de 1,063 g/cm³. O erro associado as medidas de densidade por centrifugação em gradiente de densidade é de $\pm 0,005$ g/cm³.

RESULTADOS

As amostras de látex dialisado e de coágulo do poliestireno (PS02) foram secas a 70 °C. Os resultados estão apresentados abaixo:

Poliestireno	Densidade g/cm ³
Látex	1,066
Coágulo	1,068

As amostras de látex dialisado e original de poli[estireno-co-(ácido acrílico)] foram secas a 70 °C. O látex dialisado foi também aquecido a 120 °C por 3 horas, apresentando uma coloração amarelada (látex amarelado). Os resultados estão apresentados abaixo:

Poli[estireno-co-(ácido acrílico)]	Densidade g/cm ³
Látex original	1,143
Látex dialisado	1,127
Látex amarelado	1,067

A amostra de coágulo, proveniente da síntese do PSAA, foi seca a 70 °C e depois determinada sua densidade (coágulo original). O mesmo coágulo foi ralado e a parte mais fina foi fervida em água e filtrada, a parte insolúvel foi seca a 70 °C (coágulo puro). O coágulo puro foi reaquecido a 110 °C por 2 horas (coágulo reaquecido). As densidades destas amostras são:

Poli[estireno-co-(ácido acrílico)]	Densidade g/cm ³
Coágulo original	1,123
Coágulo puro	1,140
Coágulo reaquecido	1,083

DISCUSSÃO

As espessuras das camadas de solvatação (δ) das partículas de látex dialisados de PS e PSAA podem ser avaliadas através da equação (apêndice 4):

$$\delta = \left[\left(\frac{\rho_p - \rho_{H_2O}}{\rho_{iso} - \rho_{H_2O}} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \cdot r$$

onde r , ρ_p e ρ_{iso} são, respectivamente, o raio das partículas, a densidade do pó e a densidade isopícnica.

O quadro abaixo mostra espessuras das camadas de solvatação obtidas para os dois látex:

látex	ρ_p g/cm ³	ρ_{iso} g/cm ³	r nm	δ nm
PS	1,066	1,050	40	4
PSAA	1,127	1,063	35	9

A camada de solvatação do poliestireno é favorecida pelos grupos sulfatos provenientes do iniciador, que estão ligados quimicamente à superfície, e pelos resíduos dos surfactantes, principalmente o Brij 35, que tem 23 unidades de óxido de etileno que se projetam no meio aquoso, enquanto a parte hidrofóbica fica adsorvida na superfície.

A camada de solvatação do PSAA é mais espessa que a do PS, pois tem a mais que este, as unidades acrílicas do copolímero que são hidrofílicas, além de homopolímero PAA adsorvido na superfície.

A redução de densidade e a coloração amarelada observada, tanto no látex quanto no coágulo de PSAA, são atribuídas ao aquecimento prolongado acima de 100 °C, que leva a modificações químicas ocorridas no polímero, principalmente a oxidação e formação de anidridos cíclicos. A oxidação do poliestireno foi observada por Nyquist [43] acima de 180 °C, através do estiramento C=O do C₆H₅RC=O, enquanto que a formação de anidridos no copolímero PSAA foi

observada no infravermelho por Wang *et al.* [44] na temperatura de 140 °C, através da absorção a 1802 cm⁻¹, devido a grupos anidridos cíclicos. Os espectros infravermelhos apresentados nesta tese não permitem a detecção de oxidação, nem da formação de anidridos, pois a temperatura de aquecimento máximo foi de 120 °C.

CONCLUSÃO

A densidade do poliestireno sólido seco é 1,066 g/cm³, sendo de 1,050 g/cm³ em experimento isopícnico em gradiente de sacarose.

A densidade do poli[estireno-co-(ácido acrílico)] sólido seco é 1,127 g/cm³, sendo de 1,063 g/cm³ em experimento isopícnico em gradiente de sacarose.

TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

Introdução	77
Objetivo	77
Parte experimental.....	77
Resultados.....	78
Discussão	79
Conclusão	79

INTRODUÇÃO

A titulação potenciométrica de látex pode ser utilizada para caracterização da carga superficial de partículas [45].

Devido ao processo de síntese utilizado, a carga superficial do poliestireno é composta por grupos sulfatos provenientes do iniciador. No caso do PSAA, além dos sulfatos, existem os grupos ácidos acrílicos da cadeia polimérica que se comportam como um ácido poliprótico, ou melhor como um polieletrólito.

Os látex poliestirênicos podem ser classificados como sendo de baixo número de carboxilas na superfície (*low carboxyl latices*) ou de alto número de carboxilas na superfície (*high carboxyl latices*) [45].

As dispersões *high carboxyl latices* apresentam pK_a na faixa de 4,0 a 4,6, dependendo do potencial zeta. Neste caso, os ácidos carboxílicos superficiais podem ser provenientes do comonômero (ex.: ácido acrílico) ou de resíduos da oxidação da superfície do poliestireno (formação de ácido fenil acético). As dispersões chamadas *low carboxyl latices* são aquelas em que os grupos carboxilas não são detectados por titulação, mas podem ser detectados por métodos analíticos mais refinados (ex.: ESCA = *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) [45].

OBJETIVO

Determinar o comportamento dos grupos ácido-básico dos látex de PS e PSAA

PARTE EXPERIMENTAL

a) poli[estireno-co-(ácido acrílico)]

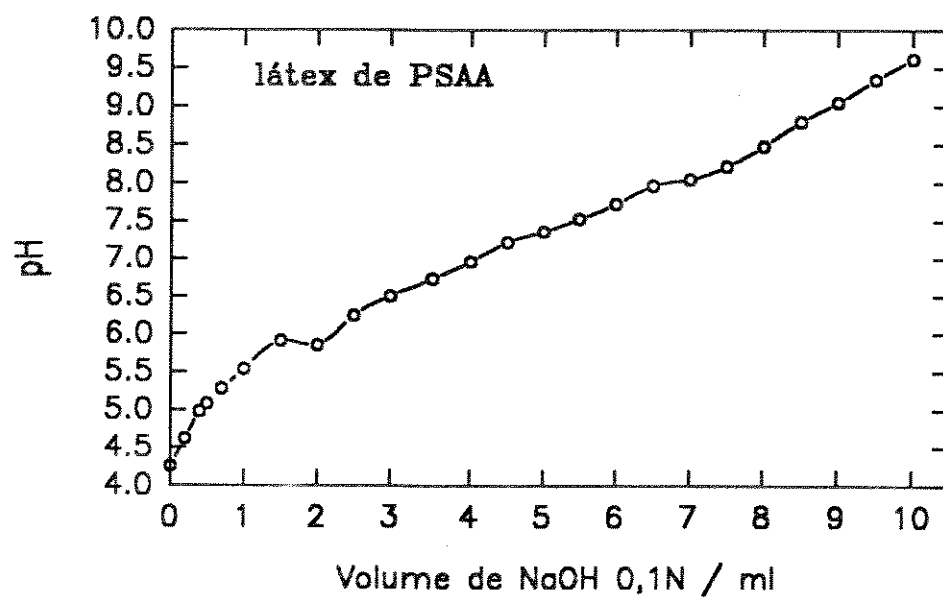
10 ml de látex de PSAA, contendo 12% de sólidos foram misturados com 30 ml de água e a seguir titulados com NaOH 0,1 N.

b) poliestireno

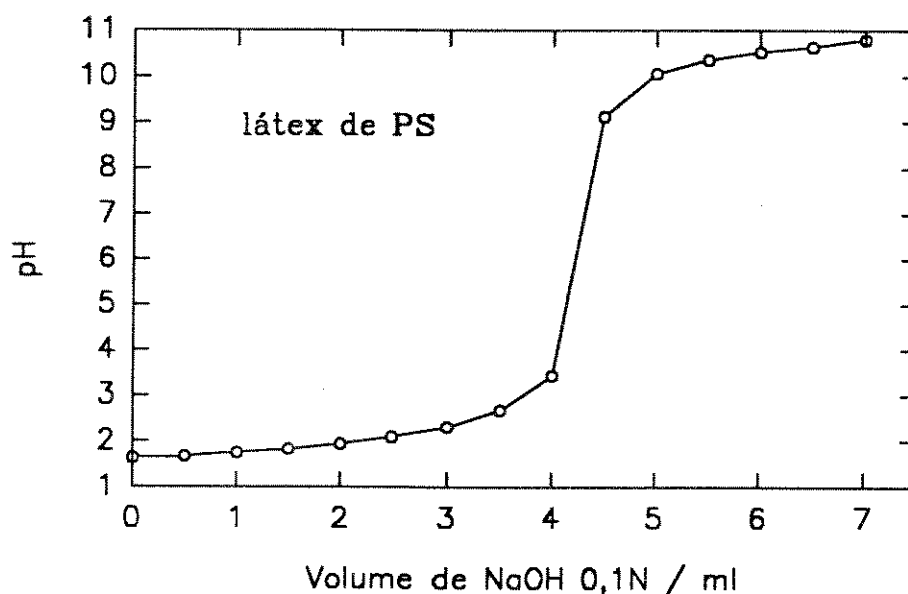
20 ml de látex de poliestireno dialisado, contendo 22% de sólidos (PS02) foram misturados com 20 ml de água e a seguir titulados com NaOH 0,1 N.

RESULTADOS

A curva de pH *versus* volume de NaOH para o látex de PSAA não apresentou ponto de inflexão.



A curva de pH *versus* volume de NaOH para o látex de PS apresenta um ponto de inflexão correspondente à adição de 4,3 ml.



DISCUSSÃO

O látex de poliestireno apresentou uma curva de titulação semelhante as obtidas para *low carboxyl latices*, indicando que a oxidação da superfície do poliestireno foi pequena. Isto difere do que foi relatado por Naper *et al.* [45] e pode ser atribuído ao tempo de polimerização das preparações desta tese (ca 6 horas) ter sido bastante inferior aos utilizados por Napper *et al.* para obter dispersões de poliestireno *high carboxyl latices* (24 horas).

Como era esperado, o látex de PSAA apresentou uma curva de titulação semelhante aos *high carboxyl latices*, devido aos grupos carboxilas do monômero acrílico usado na síntese.

As diferenças entre as composições superficiais dos látex de PSAA e PS ficaram evidentes nas curvas de titulações obtidas. No caso do PS, há um ponto de inflexão definido, a partir do qual se calcula 0,022 miliequivalentes de ácido por grama de látex, ou $1,4 \times 10^{-4}$ miliequivalentes de ácido por cm^2 de partículas. No caso do látex carboxílico, o consumo de OH^- foi muito superior, não se obtendo um ponto de inflexão definido. Este comportamento é comum em polieletrólitos.

Experimentos mais refinados seriam necessários para obter a densidade de carga superficial. As titulações deveriam ser feitas com ácido e base, para determinar a reversibilidade das reações superficiais, e em meio de força iônica constante, devido a dependência da carga sobre a concentração de eletrólitos [46].

CONCLUSÃO

As superfícies das partículas do látex de poliestireno (PS02) não apresentam grupos ácidos carboxílicos detectáveis por titulação potenciométrica (*low carboxyl latices*).

As superfícies das partículas do látex de poli[estireno-co-(ácido acrílico)] apresentam grupos ácidos carboxílicos detectáveis por titulação potenciométrica (*high carboxyl latices*), devido as unidades acrílicas do copolímero.

REFERÊNCIAS

1. F. W. Billmeyer, Jr., **Textbook of Polymer Science**, John Wiley & Sons, Cingapura, 1984.
2. W.J. Freeman, **Characterization of polymers**. In: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. vol. 3. Jacqueline I. Kroschwitz (Ed.) John Wiley & Sons, Nova York, 1985.
3. D. L. Allara, *Infrared spectra of polymer mixtures-problems caused by dispersion effects in difference spectra*. Applied Spectroscopy, **33**, 358-361 (1979).
4. M. K. Antoon, L. D' Esposito e J. L. Koenig, *Factor analysis applied to fourier transform infrared spectra*. Applied Spectroscopy, **33**, 351-357 (1979).
5. H. S. Gold, C. E. Rechsteiner e R. P. Buck, *Generalized spectral decomposition method applied to infrared, ultraviolet, and atomic emission spectrometry*. Analytical Chemistry, **48**, 1540-1546 (1976).
6. J. L. Koenig e D. Kormos, *Quantitative infrared spectroscopic measurements of mixtures without external calibration*. Applied Spectroscopy, **33**, 349-350 (1979)
7. C. Y. Liang e S. Krimm, *Infrared spectra of high polymers. VI. Polystyrene*. Journal of Polymer Science, **27**, 241-251 (1958)
8. R.A. Nyquist, *Infrared study of polystyrene at variable temperature*. Applied Spectroscopy, **38**, 264-267 (1984).
9. A. Nyquist, C. L. Putzig, M. A. Leugers, R. D. McLachlan e B. Thill, *Comparison of the vibrational spectra and assignments for α -syndiotactic, β -syndiotactic, isotactic, and atactic polystyrene and toluene*. Applied Spectroscopy, **46**, 981-987 (1992).
10. W. A. Bueno, **Manual de Espectroscopia Vibracional**, McGraw-Hill, São Paulo, 1990.
11. B. Jasse, *Use of curve to analyse overlapping bands in the infrared spectra of polymers*. In: Hatsuo Ishida (ed.), **Fourier transform infrared characterization of polymers**, Plenum Press, Nova York, 1987.

12. T. Nakaoki e M. Kobayashi, *Conformational order in crystalline states and gels of isotactic, syndiotactic and atactic polystyrenes studied by vibrational spectroscopy*. Journal of Molecular Structure, **242**, 315-331 (1991)
13. S. Sikka, *Molecular behavior of amorphous polystyrene under tensile stress*. Polymer Bulletin, **3**, 123-127 (1980).
14. R. A. Nyquist, A. E. Platt e D. B. Priddy, *Infrared studies of styrene-acrylic acid and styrene-acrylamide copolymers at variable temperature*. Applied Spectroscopy, **36**, 417-420 (1982).
15. C. Pasquini e C. U. Davanzo, *Program for Expanding infra-red data files from a Perkin-Elmer FT-IR 1600*. Laboratory Microcomputer, **10**, 154-155.(1991).
16. K. W. Evanson, T. A. Thorstenson e M. W. Urban, *Surface and interfacial FTIR spectroscopic studies of latexes. II. Surfactant-copolymer compatibility and mobility of surfactants*. Journal of Applied Polymer Science, **42**, 2297-2307 (1991).
17. H. Sato, Y. Tanaka e K. Hatada, *C-13 NMR analysis of polystyrene from low-molecular-weight model compounds*. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, **21**, 1667-1674 (1983).
18. H. Sato e Y. Tanaka, **NMR spectra of styrene oligomers and polymers**. In: James C. Randall (ed.), **NMR and Macromolecules - sequence, dynamic, and domain structure**. American Chemical Society, Washington, D.C., 1984.
19. N. Ishihara, T. Seymiya, M. Kuramoto e M. Uoi , *Crystalline syndiotactic polystyrene*. Macromolecules, **19**, 2464-2465 (1986).
20. V. D. Mochel, *Nuclear magnetic resonance-analog computer method for "block styrene"*. Macromolecules, **2**, 537-540 (1969).
21. A. Grassi, C. Pellicchia, P. Longo e A. Zambelli, *Selective synthesis of syndiotactic polystyrene*. Gazzeta Chimica Italiana, **117**, 249-250 (1987).
22. O. Nuyken, **Polystyrenes and other aromatic poly(vinyl compound)s**. In: Handbook of Polymer Synthesis. Part A. H. R. Kricheldorf (ed.), Marcel Dekker, Inc., Nova York, 1992.

23. R. Roe, X-ray diffraction. *In: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. vol.17. J. I. Kroschwitz (Ed.), John Wiley & Sons, Nova York, 1985.
24. A. F. Halasa, G. D. Wathen, W. L. Hsu, B. A. Matrana e J. M. Massie, *Relationship between interchain spacing of amorphous polymer and blend miscibility as determined by wide-angle X-ray scattering*. *Journal of Applied Polymer Science*, **43**, 183-190 (1991).
25. G. Vancso, D. Snétivy e I. Tomka, *Structural changes during polystyrene orientation: a study of optical birefringence and wide angle X-ray scattering*. *Journal of Applied Polymer Science*, **42**, 1351-1359 (1991).
26. E. Schröder, G. Müller e K. Arndt, **Polymer Characterization**. Hanser Publishers, Munique, 1989.
27. H. L. Wagner, *The Mark-Houwink-Sakurada equation for the viscosity of atactic polystyrene*. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **14**, 1101-1106 (1985).
28. R. J. Hunter, **Foundations of Colloid Science**. Vol. I. Oxford University Press, Belfast, 1991.
29. M. R. Spiegel, *Estatística*, 2ª ed., Coleção Schaum, McGraw-Hill, São Paulo, 1985.
30. C. Bonardi, Ph. Christou, M. F. Llauro-Darricades, J. Guillot, A. Guyot e C. Pichot, *Acrylic latexes functionalized by N-methylol acrylamide and crosslinked films from these latexes*. *New Polymeric Materials*, **2**, 295-314 (1991).
31. F. Cansell, C. Grabielle-Madelment e M. Ollivon, *Characterization of the aqueous phase and water-polymer interface in latex suspensions by differential scanning calorimetry*. *Journal of Colloid and Interface Science*, **144**, 1-17 (1991).
32. A. S. Dunn, *Problems of emulsions polymerization*. *Journal of Oil and Colour Chemist Association*, **74**, 50-54,65 (1991).
33. K. W. Evanson e M. W. Urban, *Surface and interfacial FTIR spectroscopy studies of latexes. I. Surfactant-copolymer interactions*. *Journal of Applied Polymer Science*, **42**, 2287-2296 (1991).

34. I. Piirma (ed.), **Emulsion Polymerisation**. Academic Press Inc., Nova York, 1982.
35. J. Blaakmeer e G. J. Fleer, *Synthesis of a polystyrene latex with a positive, pH independent, surface charge*. Colloids and Surfaces, **36**, 439-447 (1989).
36. L. P. Voegtli e C. F. Zukoski IV, *Adsorption of ionic species to the surface of polystyrene latexes*. Journal of Colloid and Interface Science, **141**, 92-108 (1991).
37. D. Andrew R. Jones, Bruce Leary e David V. Boger, *The rheology of a sterically stabilized suspension at high concentration*. Journal of Colloid and Interface Science, **150**, 84-96 (1992).
38. Wen-Yen Chiu, Sun-Mou Lai, Leo-Wang Chen e Chao-Cheng Chen, *Particle size distribution and molecular size distribution of polymer in soap-free emulsion polymerization of styrene*. Journal of Applied Polymer Science, **42**, 2787-2793 (1991).
39. J. H. Flynn, **Thermal Analysis**. In: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Suplemento. John Wiley & Sons, Nova York, 1985.
40. X.Liu, D. Chen, Z. He, H. Zhang e H. Hu, *Molecular weight dependence of the glass transition of cyclic polystyrene*. Polymer Communications, **32**, 123-125 (1991).
41. G. R. Brannock, J. W. Barlow e D. R. Paul, *Blends of styrene/acrylic acid copolymer and acrylic polymers*. Journal of Polymer Science, Polymer Physics, **28**, 871-891 (1990).
42. E. B. Mano, **Polímeros como Materiais de Engenharia**, Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1991.
43. R. A. Nyquist, *Infrared study of polystyrene at variable temperature*. Applied Spectroscopy, **38**, 264-267 (1984).
44. L. F. Wang, Eli M. Pearce e T. K. Kwei, *Polymer association in styrene-acrylic acid copolymer*. Journal of Polymer Science, Polymer Letters, **28**, 317-321 (1990).
45. J. B. Smitham, D. V. Gibson e D. H. Napper, *Polystyrene latices as model colloidal dispersions*. Journal of Colloid and Interface Science, **45**, 211-214 (1973).

- 46 R. O. James, **Adsorption from solution - Part I: Low molecular weight, ionic adsorbates**. In: R. Buscall, T. Corner e J. F. Stageman (eds), **Polymer colloids**. Elsevier, Londres, 1985.

CAPÍTULO IV

PROPRIEDADES REOLÓGICAS DO LÁTEX DE POLIESTIRENO

SUMÁRIO

Introdução	87
Látex de poliestireno	90
Objetivo	92
Parte experimental.....	93
Resultados.....	94
a) calibração.....	94
b) efeito da diálise.....	95
c) efeito da concentração de eletrólitos.....	99
d) efeito do conteúdo de sólidos.....	103
Discussão	105
Conclusão	107
Referências	108

INTRODUÇÃO

Os principais fatores que afetam a reologia de uma suspensão são o movimento browniano, as interações hidrodinâmicas e as forças químicas coloidais de atração e repulsão [1].

Há vários fatores adicionais em látex que devem ser considerados, e que estão ausentes ou não tem muita importância em outras suspensões. Estes fatores são [2]:

1. o pequeno diâmetro das partículas de látex (10 a 1000 nm);
2. a alta concentração de surfactante presente;
3. a carga elétrica da partícula (efeitos eletroviscosos).

Grande quantidade de **surfactantes** é adsorvida sobre a superfície das partículas de polímero. Esta camada adsorvida faz o raio hidrodinâmico da partícula maior que o raio da partícula de polímero puro. Embora a camada de surfactante seja somente da ordem de 40 Å em espessura, esta camada aumenta o volume da partícula apreciavelmente quando a partícula é muito pequena (por exemplo, uma partícula de látex de raio de 40 nm, aumentando em 4 nm o seu raio, aumenta em 33 % o seu volume).

A presença de uma **carga elétrica** causa aumento na viscosidade devido à dupla camada elétrica, que faz as partículas parecerem maiores do que realmente são. A carga elétrica provoca a repulsão entre partículas, sendo difícil para uma partícula carregada penetrar dentro da dupla camada elétrica de outra partícula. A viscosidade depende também da concentração de eletrólitos, pois esta afeta a espessura da dupla camada elétrica. A dependência da viscosidade com a velocidade de cisalhamento é maior a concentrações de eletrólitos muito baixas, nas quais a espessura da dupla camada é aumentada, e a baixas velocidades de cisalhamento, nas quais o campo de fluxo tem uma influência pequena sobre a distorção da dupla camada elétrica [2].

A reologia das suspensões pode ser descrita em termos das várias energias de interações entre as partículas. Quatro tipos principais de interações interpartículas podem ser considerados [3]:

1. Interações de esferas rígidas (*hard*)

⇒ Observadas em altas concentrações de eletrólitos.

2. Interações eletrostáticas (*soft*)

- ⇨ Observadas em baixas concentrações de eletrólitos. Nestes casos, o raio efetivo pode ser várias vezes o raio da partícula.

3. Interações estéricas

- ⇨ Ocorre quando as partículas possuem camada adsorvida de estabilizantes não-iônicos.

4. Interações de van der Waals

- ⇨ Tipo de interação universal de atração, presente em todo sistema disperso.

A atração de van der Waals combinada com as outras forças leva a vários mecanismos de estabilização, dependendo da natureza do sistema disperso [1]. Dois casos serão analisados:

1. sistemas estáveis com interações de esferas rígidas.
2. sistemas estáveis com interações eletrostáticas.

As características dos sistemas estáveis com interações de esferas rígidas são as seguintes:

- ⇨ As forças coulômbicas entre partículas são blindadas com quantidade de eletrólito suficiente para reduzir ao mínimo a espessura da dupla camada elétrica.
- ⇨ As forças atrativas e repulsivas são minimizadas, tornando as forças brownianas e hidrodinâmica as principais responsáveis pelo comportamento reológico da suspensão.
- ⇨ As forças hidrodinâmicas tendem a favorecer a formação de estrutura em cada fluxo de cisalhamento (camadas coincidentes com a superfície de cisalhamento constante), enquanto as forças brownianas tendem a randomizar as partículas [1]. O predomínio de uma destas forças depende da velocidade de cisalhamento ($\dot{\gamma}$):

Forças brownianas: $\dot{\gamma}$ baixo

Forças hidrodinâmicas: $\dot{\gamma}$ alto

A viscosidade intrínseca $[\eta]$, que representa a contribuição de uma partícula isolada à viscosidade da dispersão, foi calculada por Einstein para uma esfera

rígida num meio newtoniano, como sendo igual a 2,5. Os desvios deste valor para o látex polimérico podem ser devidos à camada de surfactante adsorvido, que aumenta a fração de volume efetivo ou ao efeito eletroviscoso primário, no qual o movimento da dupla camada elétrica em torno de uma partícula carregada aumenta a dissipação de energia durante o fluxo viscoso [4].

Existem mais de 100 funções propostas na literatura para descrever a dependência da viscosidade relativa ($\eta_r = \eta/\eta_0$) com a concentração [4]. Entre as mais comuns estão:

$$\eta_r = 1 + [\eta]\phi + b_2\phi^2 + b_3\phi^3 \dots \text{série de Maclaurin}$$

$$\eta_r = \exp([\eta]\phi) \dots \text{equação de Arrhenius}$$

$$\eta_r = \exp\left(\frac{[\eta]\phi}{1 - \phi/\phi_p}\right) \dots \text{equação de Mooney}$$

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_p}\right)^{-[\eta]\phi_p} \dots \text{equação de Dougherty-Krieger}$$

$$\eta_r = \left\{1 + \frac{[\eta]\phi}{2(1 - \phi/\phi_p)}\right\}^2 \dots \text{equação de Eilers}$$

As características dos sistemas estáveis com interações eletrostáticas são as seguintes:

- ⇒ As forças repulsivas jogam importante papel em baixas velocidades de cisalhamento enquanto que as forças hidrodinâmicas predominam em altas velocidades de cisalhamento.

Forças repulsivas: são decisivas sob $\dot{\gamma}$ baixo

Forças hidrodinâmicas: são decisivas sob $\dot{\gamma}$ alto

- ⇒ A força de repulsão entre as partículas leva à formação de camadas ordenadas de esferas que são coincidentes com superfícies de cisalhamento constantes.
- ⇒ As propriedades viscoelásticas de suspensões estabilizadas eletrostaticamente dependem de três parâmetros principais:

- a) fração de volume das partículas na suspensão;
- b) tamanho da partícula;
- c) concentração de eletrólitos.

LÁTEX DE POLIESTIRENO

Os látex de poliestireno monodispersos dialisados mostram tensão mínima de cisalhamento (*yield stress*), que é devida à estrutura ordenada (semelhante a um cristal), das partículas dispersas. A estrutura ordenada pode ser facilmente destruída pela adição de sal e o sistema volta a mostrar fluxo newtoniano [5]. Isto ocorre quando a separação entre as superfícies das partículas é da mesma ordem de grandeza da distância sobre a qual agem as forças repulsivas, então o intervalo de movimento das partículas torna-se restrito. O comportamento reológico dos sistemas deste tipo é viscoelástico, com a componente elástica tornando-se progressivamente mais dominante quando a força das interações é aumentada. Isto pode ser feito aumentando a **fração de volume**, ou reduzindo a **concentração de eletrólitos** do sistema. A rigidez destas dispersões pode ser frequentemente similar a encontrada para géis [6].

As propriedades elásticas ocorrem devido as fortes forças repulsivas que agem entre as partículas. As forças são eletrostáticas em origem, e são particularmente pronunciadas a baixa força iônica e altas frações de volume [7]. O aumento da viscosidade de uma dispersão devido a repulsão eletrostática partícula-partícula é chamada efeito eletroviscoso **secundário** [4].

A energia potencial de interação de um par de partículas num eletrólito é composta de duas contribuições principais [7]:

- ⇒ a repulsão eletrostática, V_r , devido ao recobrimento (*overlap*) da dupla camada elétrica;
- ⇒ a atração de van der Waals, V_a , que surge das flutuações eletromagnéticas.

Para partículas esféricas de raio a , separação centro-centro R e potencial da camada difusa ψ_d ($\psi_d < 50$ mV):

$$V_r = \frac{4\pi\epsilon\epsilon_0 a^2 \psi_d^2}{R} \exp[-\kappa(R-2a)]$$

onde $\kappa = \left(\frac{2e^2 N 10^3}{\epsilon\epsilon_0 kT} \times I \right)^{1/2}$. Os símbolos e , N , ϵ , ϵ_0 , k , T e I são, respectivamente, a carga do elétron, o número de avogadro, permitividade relativa da fase solução, permitividade do vácuo ($8,85 \times 10^{-12}$ F.m⁻¹), constante de Boltzman, temperatura absoluta e I é a força iônica. Esta equação é aplicável nas condições em que as partículas interagem a potencial da dupla camada difusa constante e $\kappa a < 3$.

A energia potencial de atração entre duas esferas no meio líquido é dada por:

$$V_a = -\frac{A}{12\pi} \cdot \left(\frac{1}{x^2 + 2x} + \frac{1}{x^2 + 2x + 1} + 2 \ln \left(\frac{x^2 + 2x}{x^2 + 2x + 1} \right) \right)$$

onde $x = (R - 2a)/2a$ e A é a constante de Hamaker para partículas de poliestireno em água ($A = 9,5 \times 10^{-21}$ J).

Sob certas condições de fração de volume, concentração e tipo de eletrólitos e tamanho de partículas, as partículas do látex podem formar arranjos ordenados com as partículas situadas em pontos do retículo, nas quais R vale:

$$R = 2a(\phi_m/\phi)^{1/3}$$

onde ϕ é a fração de volume e ϕ_m é uma constante característica do tipo de arranjo (máxima fração de volume possível):

$\phi_m = 0,74$ arranjo hexagonal ou arranjo cúbico de face centrada

$\phi_m = 0,68$ arranjo cúbico de corpo centrado

Polímeros coloidais são newtonianos a baixas frações de volume e tornam-se crescentemente não-newtonianos com o aumento da concentração [4]. A primeira e largamente usada equação não-newtoniana foi proposta por Bingham:

$$\dot{\gamma} = \frac{\sigma - \sigma_0}{\eta_1}$$

onde η_1 representa a viscosidade limite para altas velocidades de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) e σ é a tensão de cisalhamento. A modificação de Casson ao modelo de Bingham tem sido aplicada com sucesso a polímeros coloidais para tensões de cisalhamento acima da tensão crítica (σ_0):

$$\dot{\gamma} = \left(\frac{\sigma^{\frac{1}{2}} - \sigma_0^{\frac{1}{2}}}{\eta_1^{\frac{1}{2}}} \right)^2$$

Vários modelos teóricos têm sido descritos para dispersões não-newtonianas cuja viscosidade diminui (**afinamento**) com o aumento da velocidade de cisalhamento (*shear thinning*). Quando um fluido que afina está sujeito a um salto transitório na velocidade de cisalhamento, o sistema relaxará até aquele grau de estruturação correspondente a nova velocidade de cisalhamento. Quando o tempo de relaxação é suficientemente longo, é possível observar a dependência da viscosidade com o tempo (tixotropia) [4].

O aumento da viscosidade (**espessamento**) com a velocidade de cisalhamento (*shear thickening*) tem sido observado em polímeros coloidais. Este comportamento é atribuído a arranjos bidimensionais normais ao gradiente de velocidade, que se tornam instáveis a altas velocidades de cisalhamento [4].

OBJETIVO

Analisar o efeito da diálise, concentração de sólidos e concentração de eletrólitos sobre as propriedades reológicas dos látex de poliestireno.

PARTE EXPERIMENTAL

As concentrações dos látex original e dialisado foram determinadas gravimetricamente por secagem até peso constante na temperatura de 70 °C. A concentração de sólidos (massa/massa) foi convertida em fração de volume (ϕ) supondo a densidade do poliestireno igual a 1,054 g/cm³. Para atingir as concentrações desejadas, os látex original e dialisado foram diluídos com água ou solução de KCl até a concentração utilizada em cada experimento.

As medidas reológicas foram feitas a 25 °C, no aparelho Contraves RHEOMAT 115 programável RHEOSCAN 100, numa cela MS-DIN 125 previamente calibrada. Todas as medidas foram feitas, segundo um programa que variava a velocidade de cisalhamento por etapas, mantendo a amostra durante 1 minuto em cada uma das velocidades de cisalhamento. Logo após o término do primeiro conjunto de medidas, a velocidade de cisalhamento retornava a zero e o programa era novamente rodado, adquirindo-se um segundo conjunto de medidas.

A **calibração** da cela MS-DIN 125 foi feita usando um líquido newtoniano apropriado para calibração (Cannon Certified Viscosity Standard: S 60) de viscosidade conhecida, $\eta^{20^\circ\text{C}} = 138,2 \text{ mPa.s}$ e $\eta^{25^\circ\text{C}} = 101,7 \text{ mPa.s}$. Foram feitas medidas em velocidades rotacionais de 25 a 750 min⁻¹ e nas temperaturas de 20 °C e 25 °C. Além da leitura digital do torque, foi feito o registro gráfico que permitiu recalcular os valores de torque de modo a minimizar os erros. As constantes (K) para cada velocidade foram calculadas a partir da viscosidade newtoniana e do torque (Tq): $\eta = K.Tq$.

O efeito da diálise foi estudado comparando-se o látex original e dialisado (PS02) numa concentração de sólidos de 20% ($\phi = 0,192$).

O efeito da **concentração de eletrólitos** sobre as propriedades reológicas do látex dialisado (PS01) foi analisado na concentração de sólidos de 20% e concentrações finais de 10⁻³ M e 10⁻⁴ M de KCl.

A **influência da concentração de sólidos** sobre as propriedades reológicas do látex dialisado (PS01) foi medida em 6 dispersões, obtidas por diluição em água (ϕ : 0,222; 0,192; 0,182; 0,172; 0,156 e 0,119). Nestes experimentos, o segundo conjunto de medidas foi obtido reduzindo a velocidade de cisalhamento por etapas, mantendo novamente a amostra durante 1 minuto em cada etapa.

RESULTADOS

a) Calibração

As constantes de calibração para cada velocidade de cisalhamento estão mostradas na tabela 1; todos os desvios relativos estão abaixo de 5 %.

Tabela 1: Constantes de calibração e respectivos desvios para cada velocidade de cisalhamento.

min^{-1}	$\dot{\gamma}$ seg^{-1}	$\bar{K}$	desvio padrão	desvio relativo %
25	32,31	41,03	1,54	3,8
50	64,62	18,17	0,41	2,3
75	96,92	11,17	0,39	3,5
100	129,23	8,36	0,22	2,6
150	193,85	5,53	0,13	2,4
200	258,46	4,19	0,09	2,1
250	323,08	3,36	0,07	2,1
300	387,69	2,80	0,06	2,2
350	452,31	2,40	0,05	2,1
400	516,92	2,10	0,04	2,1
450	581,54	1,87	0,04	2,2
500	646,15	1,68	0,04	2,1
550	710,77	1,54	0,03	2,1
600	775,39	1,41	0,03	2,1
650	840,00	1,30	0,03	2,1
700	904,62	1,21	0,03	2,1
750	969,23	1,13	0,02	2,1

b) Efeito da diálise (PS02)

Os látex original e dialisado obtidos na mesma preparação tinham o mesmo teor de sólidos (20%), o mesmo tamanho de partículas ($D_n = 80$ nm), porém diferentes conteúdos de eletrólitos e surfactantes, devido a remoção ocorrida no processo de diálise.

Tabela 2: Viscosidades do látex original em várias velocidades de cisalhamento, para dois conjuntos de medidas consecutivas.

min ⁻¹	primeira medida mPa.s	segunda medida mPa.s
50	0,00	0,95
75	1,43	1,71
100	1,28	1,46
150	2,26	1,88
200	2,57	1,94
250	3,18	2,38
300	3,44	2,79
350	3,69	3,04
400	4,00	3,30
450	4,31	3,53
500	4,61	3,76
550	4,95	4,13
600	5,27	4,21
650	5,39	4,19
700	5,59	4,40
750	5,66	4,52

Tabela 3: Tensão crítica e viscosidade de Bingham e seus respectivos desvios, para cada conjunto de medidas do látex original.

látex original	σ_0 Pa	η mPa.s
1ª medida	$-0,8 \pm 0,1$	$6,15 \pm 0,23$
2ª medida	$-0,6 \pm 0,1$	$4,86 \pm 0,18$

O látex original (tabela 2) apresentou um comportamento dilatante, ou seja, aumento da viscosidade com o aumento da velocidade de cisalhamento (*shear thickening*), diferente do látex dialisado (tabela 4), cuja viscosidade diminui com o cisalhamento (*shear thinning*).

A espessura da dupla camada elétrica do látex original, calculada a partir da concentração do iniciador usado na síntese do látex (2,4 g/l de $K_2S_2O_8$), é aproximadamente 2 nm. A espessura da dupla camada elétrica do látex dialisado, supondo uma concentração residual de eletrólitos de 10^{-5} M, é aproximadamente 96 nm. As espessuras das duplas camadas elétricas destes látex são responsáveis pelos seus diferentes comportamentos reológicos.

Tabela 4: Viscosidades do látex **dialisado** em várias velocidades de cisalhamento, para três conjuntos de medidas consecutivas.

min^{-1}	primeira medida mPa.s	segunda medida mPa.s	terceira medida mPa.s
25	135,93	123,50	114,23
50	69,82	60,65	56,20
75	45,87	42,78	37,99
100	36,54	33,84	30,15
150	27,12	26,03	22,81
200	22,75	21,53	19,42
250	19,59	18,57	16,80
300	18,20	17,18	16,18
350	17,19	16,30	15,11
400	15,89	15,77	14,53
450	15,13	15,16	14,08
500	14,52	14,57	13,46
550	14,04	13,95	13,14
600	13,45	13,74	12,65
650	13,10	13,24	12,14
700	12,67	12,85	11,85
750	12,44	12,44	11,31

Tabela 5: Tensão crítica e viscosidade de Bingham e seus respectivos desvios, para cada conjunto de medidas do látex dialisado.

látex dialisado	σ_0 Pa	η mPa.s
1ª medida	$3,8 \pm 0,1$	$8,58 \pm 0,12$
2ª medida	$3,3 \pm 0,1$	$9,24 \pm 0,14$
3ª medida	$3,0 \pm 0,1$	$8,60 \pm 0,18$

Tabela 6: Tensão crítica e viscosidade de Casson e seus respectivos desvios, para cada medida do látex dialisado.

látex dialisado	σ_0 Pa	η mPa.s
1ª medida	$2,3 \pm 0,2$	$3,79 \pm 0,28$
2ª medida	$1,8 \pm 0,2$	$4,57 \pm 0,33$
3ª medida	$1,6 \pm 0,2$	$4,33 \pm 0,33$

O látex dialisado exibiu uma tensão de cisalhamento crítica (σ_0) antes de iniciar o fluxo (tabelas 5 e 6). A presença de σ_0 sugere que o fluido em repouso apresenta algum grau de estruturação, necessitando a aplicação de uma tensão limiar para iniciar o fluxo [8]. O látex original não apresentou tensão crítica (valores negativos na tabela 3). A diálise remove os eletrólitos do meio e, em consequência, aumenta a espessura da dupla camada elétrica, crescendo assim a repulsão entre as partículas. A mobilidade de cada partícula é restringida pela repulsão das partículas vizinhas, gerando uma estruturação no fluido que dificulta o escoamento. A diminuição no valor da tensão de cisalhamento crítica em medidas consecutivas, mostra que não houve tempo suficiente entre as medidas para restaurar completamente a estruturação do fluido a cada velocidade de cisalhamento.

c) Efeito da concentração de eletrólitos (PS01)

Os látex de poliestireno utilizados neste experimento tinham o mesmo conteúdo de sólidos, o mesmo tamanho médio de partículas e mesmo teor de surfactantes, diferindo apenas na quantidade molar de KCl. Em força iônica mais alta (tabela 7), a viscosidade é muito menor que em força iônica baixa (tabela 10). Em ambos os casos, a viscosidade decresce com o aumento da velocidade de cisalhamento. No modelo de Bingham (tabelas 8 e 11), em força iônica alta, a viscosidade plástica e a tensão crítica de cisalhamento são menores que em força iônica baixa. No modelo de Casson (tabelas 9 e 12), a tensão crítica de cisalhamento é menor em força iônica alta, enquanto que a viscosidade plástica é menor em força iônica baixa.

O comportamento reológico idêntico destes dois látex com forças iônicas diferentes (*shear thinning*) é consequência da similaridade entre eles com respeito ao teor de sólidos, tamanho de partículas e teor de surfactantes, enquanto que a diferença entre os valores numéricos de viscosidade obtidos em cada caso é uma consequência da diferença das espessuras da dupla camada elétrica (10^{-3} M de KCl : $1/\kappa = 10$ nm e 10^{-4} M de KCl : $1/\kappa = 30$ nm), que é maior no látex com menor força iônica, gerando maior valor de σ_0 . O efeito tixotrópico em medidas consecutivas é melhor observado em baixas velocidades de cisalhamento.

Tabela 7: Viscosidades do látex dialisado (força iônica alta) em várias velocidades de cisalhamento, para três conjuntos de medidas consecutivas.

min ⁻¹	primeira medida mPa.s	segunda medida mPa.s	terceira medida mPa.s
25	24,31	21,34	17,83
50	19,74	17,55	16,25
75	16,54	16,32	14,84
100	15,68	14,49	13,24
150	13,66	13,15	12,16
200	12,20	12,13	11,66
250	11,62	11,57	11,25
300	10,94	10,97	10,68
350	10,32	10,59	10,38
400	9,97	10,21	9,89
450	9,70	9,96	9,52
500	9,49	9,60	9,26
550	9,40	9,35	9,14
600	9,26	9,22	9,01
650	9,12	9,02	8,81
700	8,90	8,87	8,88
750	9,05	9,05	9,05

Tabela 8: Tensão crítica e viscosidade de Bingham e seus respectivos desvios, para cada conjunto de medidas do látex dialisado (força iônica alta).

látex dialisado	σ_0 Pa	η mPa.s
1ª medida	$0,9 \pm 0,1$	$8,12 \pm 0,13$
2ª medida	$0,8 \pm 0,1$	$8,22 \pm 0,16$
3ª medida	$0,7 \pm 0,1$	$8,26 \pm 0,15$

Tabela 9: Tensão crítica e viscosidade de Casson e seus respectivos desvios, para cada conjunto de medidas do látex dialisado (força iônica alta).

látex dialisado	σ_0 Pa	η mPa.s
1ª medida	$0,3 \pm 0,1$	$6,05 \pm 0,11$
2ª medida	$0,2 \pm 0,1$	$6,20 \pm 0,15$
3ª medida	$0,2 \pm 0,1$	$6,51 \pm 0,18$

Tabela 10: Viscosidades do látex dialisado (força iônica baixa) em várias velocidades de cisalhamento, para três conjuntos de medidas consecutivas.

min ⁻¹	primeira medida mPa.s	segunda medida mPa.s	terceira medida mPa.s
25	361,05	319,11	315,75
50	183,40	164,87	163,52
75	124,28	112,19	113,61
100	97,31	89,89	89,36
150	73,01	63,18	67,09
200	59,59	54,81	54,60
250	50,44	47,48	46,89
300	44,98	41,79	41,31
350	40,41	37,68	37,28
400	37,01	34,62	34,51
450	33,90	32,26	32,21
500	31,84	29,92	30,11
550	29,80	28,42	28,43
600	28,47	27,05	27,04
650	26,94	25,80	25,62
700	25,99	24,63	24,78
750	24,88	23,75	23,75

Tabela 11: Tensão crítica e viscosidade de Bingham e seus respectivos desvios, para cada conjunto de medidas do látex dialisado (força iônica baixa).

látex dialisado	σ_0 Pa	η mPa.s
1ª medida	$11,4 \pm 0,2$	$13,76 \pm 0,39$
2ª medida	$10,1 \pm 0,2$	$13,99 \pm 0,40$
3ª medida	$10,2 \pm 0,2$	$13,96 \pm 0,35$

Tabela 12: Tensão crítica e viscosidade de Casson e seus respectivos desvios, para cada conjunto de medidas do látex dialisado (força iônica baixa).

látex dialisado	σ_0 Pa	η mPa.s
1ª medida	$8,4 \pm 0,2$	$4,13 \pm 0,17$
2ª medida	$7,2 \pm 0,2$	$4,59 \pm 0,20$
3ª medida	$7,2 \pm 0,1$	$4,57 \pm 0,14$

d) Efeito do conteúdo de sólidos (PS01)

O látex dialisado foi diluído a várias concentrações diferentes. O comportamento reológico global é idêntico, diminuindo a viscosidade com o cisalhamento (*shear thinning*) para todos os valores de concentração estudados (tabela 13).

Tabela 13: Viscosidades do látex dialisado em várias concentrações e velocidades de cisalhamento crescentes e decrescentes.

Min ⁻¹	0,222	0,192	0,182	0,172	0,156	0,119
100	183,81	129,29	117,17	103,30	79,99	33,76
200	108,84	77,61	70,61	62,37	48,94	21,57
300	81,29	58,34	53,13	47,04	36,98	16,82
500	57,29	41,37	37,55	33,14	26,35	12,58
700	45,98	33,58	30,46	27,02	21,78	10,89
500	57,71	41,37	37,84	33,36	26,75	12,88
300	84,09	59,09	53,86	47,40	37,77	17,40
200	109,89	77,47	71,36	62,74	50,51	22,39
100	183,81	129,33	118,70	104,02	81,74	35,45

Tabela 14: Tensão crítica e viscosidade de Bingham e seus respectivos desvios, a cada fração de volume, para velocidades crescente.

fração de volume ϕ	σ_0 Pa	η mPa.s
0,222	$21,9 \pm 0,8$	$22,54 \pm 1,56$
0,192	$15,3 \pm 0,6$	$17,21 \pm 1,14$
0,182	$13,9 \pm 0,6$	$15,58 \pm 1,10$
0,172	$12,3 \pm 0,5$	$13,89 \pm 0,97$
0,156	$9,4 \pm 0,4$	$11,71 \pm 0,73$
0,119	$3,7 \pm 0,2$	$6,90 \pm 0,28$

Tabela 15: Tensão crítica e viscosidade de Casson e seus respectivos desvios, a cada fração de volume.

fração de volume ϕ	σ_0 Pa	η mPa.s
0,222	$15,7 \pm 0,4$	$7,04 \pm 0,41$
0,192	$10,6 \pm 0,2$	$5,70 \pm 0,18$
0,182	$9,7 \pm 0,2$	$5,09 \pm 0,20$
0,172	$8,5 \pm 0,2$	$4,60 \pm 0,17$
0,156	$6,5 \pm 0,2$	$3,99 \pm 0,21$
0,119	$2,3 \pm 0,1$	$2,91 \pm 0,14$

A tensão crítica de escoamento e a viscosidade plástica diminuem com a concentração (tabelas 14 e 15). A regressão de tensão crítica com o quadrado da fração volumétrica indica que abaixo de $\phi = 0,08$ não existe mais tensão crítica [6].

DISCUSSÃO

O processo de diálise é bastante eficiente na remoção de eletrólitos e consegue remover aproximadamente 80% dos surfactantes. Do ponto de vista qualitativo, podemos analisar o comportamento reológico de um mesmo látex, dialisado e não-dialisado, a partir do quadro abaixo:

Látex	Surfactantes	Eletrólitos
Original	muito	sim
Dialisado	pouco	não

A presença de surfactantes no *serum* da dispersão não dá uma contribuição significativa à viscosidade do látex, provocando um aumento de apenas 10% em relação à viscosidade da água ($\eta = 0,8902$ mPa.s) [9].

A influência da adsorção de surfactantes não-iônicos sobre as propriedades das dispersões foi estudada por Tadros *et al.* [10]. Eles encontraram que em

frações de volume menor que 0,45, a interação estérica é fraca, pois a distância média de separação entre partículas é maior que 2δ . Portanto, no nosso caso onde a fração de volume é 0,2, a contribuição dos surfactantes é, principalmente, sobre o raio hidrodinâmico da partícula.

Considerando apenas os surfactantes, era esperado que o látex original tivesse viscosidade superior ao látex dialisado (que tem menor teor de surfactantes). Porém a espessura da dupla camada elétrica é maior no látex dialisado ($1/\kappa = 96$ nm) que no látex original ($1/\kappa = 2$ nm), pois neste a carga elétrica sobre a partícula é blindada pelas cargas elétricas na solução (eletrólitos). Portanto, os comportamentos reológicos destes látex diferem acentuadamente porque o látex original tem apenas um pequeno aumento no raio hidrodinâmico por conta dos surfactantes de sua superfície (ca 4 nm), enquanto que o látex dialisado tem uma dupla camada elétrica de grande extensão, havendo contatos repulsivos entre partículas, mesmo na concentração de trabalho ($\phi = 0,2$).

Em altas velocidades de cisalhamento (1000 s^{-1}), os valores de viscosidade destes látex se aproximam devido a uma redução da viscosidade do látex dialisado, em virtude da deformação causada na dupla camada elétrica pelo fluxo, e um aumento na viscosidade do látex original, devido a instabilidade dos arranjos bidimensionais com o aumento da velocidade de cisalhamento [4]. Ambos os látex apresentaram um comportamento tixotrópico, ou seja, as estruturas formadas ou destruídas não tinham relaxado ao estado original antes do início do segundo conjunto de medidas.

A tensão crítica exibida pelo látex dialisado é consequência dos contatos repulsivos entre partículas decorrentes da grande espessura da dupla camada elétrica. As adequações dos dados de viscosidade e tensão de cisalhamento aos modelos de Bingham e Casson, embora divergentes quanto ao valor numérico, revelaram o mesmo dado qualitativo: é necessário aplicar uma tensão crítica para iniciar o fluxo.

O efeito de concentração de eletrólitos pode ser estudado separadamente em dois látex dialisados com mesmo teor de sólidos. Em concentrações mais baixas de eletrólitos, a tensão de cisalhamento encontrada pelos dois modelos (Casson e Bingham) é maior que em concentrações mais altas de eletrólitos, evidenciando que os contatos repulsivos são mais intensos no látex com menor quantidade de eletrólitos. Este resultado era esperado, pois o comprimento de Debye ($1/\kappa$), que determina a espessura da dupla camada elétrica, é maior para forças iônicas menores (10^{-3} M : $1/\kappa = 10$ nm e 10^{-4} M : $1/\kappa = 30$ nm).

A **influência da fração de volume** sobre as propriedades reológicas dos látex fica evidenciada pelos valores da tensão crítica de cisalhamento. Quanto menor o teor de sólidos, menor o valor da tensão crítica de cisalhamento. Em concentrações de sólidos abaixo de 8%, as partículas de látex estarão suficientemente distantes uma das outras e não mais apresentarão tensão crítica de cisalhamento.

Nos experimentos variando a fração volumétrica, o segundo conjunto de medidas foi obtido durante o retorno a velocidade zero. As viscosidades obtidas para uma mesma velocidade de cisalhamento são praticamente iguais, portanto houve tempo suficiente para o sistema restaurar a estruturação correspondente àquela velocidade de cisalhamento.

CONCLUSÃO

O látex dialisado tem suas propriedades viscoelásticas dependentes da fração de volume e da concentração de eletrólitos. As tensões críticas de cisalhamento, obtidas pelos modelos de Bingham e Casson, evidenciaram o efeito do teor de sólidos e concentração de eletrólitos sobre o comportamento reológico deste látex.

O efeito da diálise sobre as propriedades reológicas do látex pode ser explicado pela diferença de força iônica do meio e pela quantidade de surfactantes no látex.

Tanto o aumento no conteúdo de sólidos quanto a diminuição da força iônica do meio são eficazes para aumentar a viscosidade do látex, principalmente em baixas velocidades de cisalhamento.

REFERÊNCIAS

1. T. F. Tadros, *Control of the properties of suspensions*. Colloids and Surfaces, **18**, 137-173 (1986).
2. L. E. Nielsen, *Polymer rheology*, Marcel Dekker, Nova York, 1977.
3. T. F. Tadros, *Rheology of concentrated suspensions*. Chemical and Industry, N° 7, 210-218 (1985).
4. I. M. Krieger, *Rheology of polymer colloids*. In : R. Buscall, T. Corner e J. F. Stageman (eds), *Polymer colloids*. Elsevier, Londres, 1985.
5. T. Matsumoto e T. Okubo, *Viscoelastic investigation of crystal-liquid transition in concentrated monodisperse latices*. J. Rheol., **35**, 135-148 (1991).
6. R. Buscall, J. W. Goodwin, M. W. Hawkins e R. H. Ottewill, *Viscoelastic properties of concentrated latices. Part 1 - Methods of examination*. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, **78**, 2873-2887 (1982).
7. R. Buscall, J. W. Goodwin, M. W. Hawkins e R. H. Ottewill, *Viscoelastic properties of concentrated latices. Part 2 - Theoretical analysis*. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, **78**, 2889-2899 (1982).
8. G. L. Wilkes, *An overview of the basic rheological behaviour of polymer fluids with an emphasis on polymer melts*. Journal of Chemical Education, **58**, 880-892 (1981).
9. H. Uchiyama, M. Abe e K. Ogino, *Viscosities of anionic-nonionic mixed surfactants systems*. Journal of Colloid and Interface Science, **138**, 69-73 (1990).
10. F. J. V. Pingret, R. H. Sohm e T. F. Tadros, *Influence of surfactant adsorption on the rheology of concentrated latex dispersions*. Colloids and Surfaces, **65**, 85-93 (1992).

CAPÍTULO V

CENTRIFUGAÇÃO EM GRADIENTE DE DENSIDADE: A TÉCNICA

SUMÁRIO

Introdução	111
1. Conceitos básicos da teoria da sedimentação	111
2. Métodos de centrifugação.....	112
3. Instrumentação	113
3.1 Tipo de centrifuga	113
3.2 Tipo de rotor	114
4. Teoria da velocidade de sedimentação zonal	114
5. Centrifugação zonal isopícnica	114
6. Poder de resolução dos gradientes	116
7. Gradientes	118
8. Simulação de experimentos zonais	118
9. Aplicações analíticas	118
Objetivo	119
Parte experimental.....	119
Resultados e discussão	122
a) Reprodutibilidade dos gradientes de densidades	122
b) Estabilidade do gradiente de densidade com o tempo de centrifugação ...	123
c) Estabilidade do gradiente de densidade sem centrifugação	124
d) Linearidade dos gradientes de densidade.....	124
Conclusão	125
Referências	128

INTRODUÇÃO

1. Conceitos Básicos da teoria da sedimentação [1]

Quando a velocidade de sedimentação de uma partícula esférica atinge um valor constante, a força líquida sobre a partícula (peso menos empuxo) é igual à força de atrito que resiste ao seu movimento através do líquido. Pela lei de Stokes pode ser calculado que, no estado estacionário, a velocidade de sedimentação, v , de uma partícula é dada por:

$$v = \frac{d^2 (\rho_p - \rho_m)}{18\eta} \times g$$

Desta equação, pode ser visto que:

1. A velocidade de sedimentação de uma dada partícula é proporcional ao quadrado do diâmetro da partícula (d).
2. A velocidade de sedimentação é proporcional à diferença entre a densidade das partículas e a densidade do meio líquido ($\rho_p - \rho_m$).
3. A velocidade de sedimentação é zero quando a densidade das partículas é igual a densidade do meio líquido ($\rho_p = \rho_m$).
4. A velocidade de sedimentação diminui quando a viscosidade do meio líquido aumenta (η).
5. A velocidade de sedimentação aumenta quando o campo inercial aumenta (g).

O campo de força relativo ao campo gravitacional da terra (RCF = *Relative Centrifugal Force*) empregado durante a centrifugação é definido pela equação:

$$\text{RCF} = \frac{\omega^2 r}{980}$$

onde r é a distância entre a partícula e o centro de rotação em cm; a velocidade de rotação ω em rad/segundos pode ser calculada pela equação:

$$\omega = N \times \frac{2\pi}{60} = N \times 0,10472$$

onde N é o número de revoluções por minuto (rpm).

A velocidade de sedimentação por unidade de força centrífuga é chamada coeficiente de sedimentação, s :

$$s = \frac{1}{\omega^2 r} \times \frac{dr}{dt}$$

onde $\frac{dr}{dt}$ é a velocidade de movimento das partículas em cm/s. Portanto, o coeficiente de sedimentação é uma relação entre uma velocidade e uma aceleração. Para uma mesma aceleração, as partículas com maior coeficiente terão velocidades mais elevada. O coeficiente de sedimentação é normalmente expresso em svedberg (s). Esta unidade é equivalente a 10^{-13} segundos.

2. Métodos de centrifugação [2]

Há 3 principais tipos de fracionamento centrífugo:

- ⇒ centrifugação diferencial;
- ⇒ sedimentação zonal em gradiente de densidade;
- ⇒ sedimentação em gradiente de densidade isopícnico.

A **centrifugação diferencial** é o método mais usado para fracionamento de material por tamanho. O material a ser fracionado é inicialmente distribuído uniformemente através da amostra. Após a centrifugação o fundo do tubo fica enriquecido nas partículas maiores da mistura.

A eficiência do fracionamento das partículas de acordo com o seu tamanho e forma pode ser melhorado usando **centrifugação zonal** através de um gradiente de densidade. Esta técnica envolve a colocação da amostra sobre o topo de uma coluna líquida que é estabilizada por um gradiente de um soluto inerte, p.ex. sacarose. É importante que a densidade máxima do gradiente seja menor que a densidade de flutuação das partículas.

A **sedimentação isopícnica** é uma técnica de equilíbrio na qual as partículas são separadas com base em suas densidades de flutuação,

independentemente do tempo de centrifugação e do tamanho e forma das partículas, embora estes parâmetros determinem a velocidade na qual o equilíbrio é atingido e a largura da banda formada no equilíbrio. É importante considerar que a densidade de flutuação efetiva de qualquer partícula é uma função da densidade real (ou do volume parcial específico) e seu grau de solvatação.

3. Instrumentação [3]

3.1 Tipo de centrífuga

As centrífugas podem ser classificadas por uma variedade de critérios. O mais comum é quanto a velocidade máxima de rotação:

Tipo de centrífuga	Velocidade máxima (rpm)
Centrífuga de baixa velocidade	2000 - 6000
Centrífuga de alta velocidade	18000 - 25000
Ultracentrífuga	40000 - 80000

As ultracentrífugas podem ser divididas em preparativas e analíticas. As ultracentrífugas analíticas são projetadas para obter grande precisão nos dados sobre propriedades de sedimentação das partículas.

3.2 Tipo de rotor

Os rotores centrífugos preparativos podem ser clasificados dentro de quatro tipos principais que são o basculante, ângulo fixo, vertical e zonal. Os tipos de rotores e suas aplicações estão mostradas no quadro abaixo:

Tipo de rotor	Tipo de separação		
	Diferencial	velocidade zonal	isopícnico
Ângulo fixo	excelente	pobre	bom
Vertical	pobre	bom	excelente
Basculante	ineficiente	bom	adequado
Zonal	pobre	excelente	adequado

4. Teoria da velocidade de sedimentação zonal [2]

Experimentos de velocidade de sedimentação zonal são planejados para separar os componentes de uma mistura de partículas com base em suas velocidades relativas. Fisicamente, o coeficiente de sedimentação (s) é a velocidade relativa da partícula quando sujeita a uma aceleração unitária.

A zona é suportada por um gradiente de densidade positivo. Uma zona estável pode ser produzida somente se a sua densidade em qualquer posição não exceder aquela do gradiente abaixo da zona. A densidade da zona é igual à soma das contribuições do solvente (água, sais, detergentes e o material formador do gradiente) e das partículas.

Uma zona estável pode ser definida por: $\rho_T^{(r)} \leq \rho_S^{(r+dr)}$.

A estabilidade requer $\frac{d\rho_T}{dr} \geq 0$.

5. Centrifugação zonal isopícnica [2]

Em contraste com os experimentos de velocidade de sedimentação zonal, onde a separação é atingida por diferenças de massa das partículas, experimentos isopícnicos são projetados para separar partículas por diferenças em densidade.

As partículas migram até atingir o estado de equilíbrio, produzindo uma zona que apresenta uma distribuição gaussiana:

$$P = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x - \bar{x})^2}{2\sigma^2}\right]$$

com pico centrado na região cuja densidade é igual à densidade das macromoléculas ou partículas:

$$C_r = C_{r_0} \exp\left[-\frac{\omega^2 \cdot r_0 \cdot M \cdot \bar{v} \cdot (d\rho/dr)_{r_0} (r - r_0)^2}{2RT}\right]$$

Quando há interações entre solutos, e as taxas de reação são mais rápidas que a taxa de sedimentação, são produzidas zonas simétricas alargadas com valores errôneos de densidade, caso as interações não sejam consideradas. Reações lentas levam à formação de múltiplas zonas.

Na centrifugação isopícnica em gradiente de densidade, dois parâmetros podem ser medidos: a densidade de flutuação e a largura da banda. A largura da banda depende da homogeneidade e peso das partículas na zona.

A densidade de flutuação das partículas numa zona isopícnica é igual à da zona. A densidade pode ser determinada diretamente com picnômetro. Alternativamente, a densidade pode ser calculada a partir do índice de refração, que pode ser medido mais rapidamente, e também requer menor volume de solução. Numa grande faixa de densidade comumente usada, a relação entre índice de refração e densidade é linear, e é descrita pela equação $\rho = a.n - b$ [4].

Quando uma mistura de partículas de diferentes densidades de flutuação é centrifugada até o equilíbrio, em um gradiente de densidade, cada componente da mistura migra até seu ponto isopícnico característico, e é separado de todos os outros componentes da mistura [4].

Há dois métodos de formar gradientes de densidade:

1. *in situ*, que consiste na preparação de misturas uniformes da amostra que será fracionada com a solução que irá formar o gradiente. A mistura é então centrifugada até que um gradiente de equilíbrio seja formado por redistribuição do material do gradiente no campo centrífugo, e os componentes da amostra alcancem sua posição isopícnica.
2. formação prévia do gradiente de densidade e posterior deposição da amostra ou zona a ser fracionada no topo do gradiente. Neste caso, o gradiente é preparado no tubo centrífugo, pelo uso de um equipamento formador de gradiente ou pela superposição de uma série de camadas de solução de densidade decrescente no tubo, permitindo que o gradiente se forme por difusão. A densidade da amostra deve ser menor que aquela do topo do gradiente.

Com gradientes pré-formados, a amostra é usualmente introduzida como uma zona estreita no topo do gradiente. Neste caso, o tempo gasto para o atingir o equilíbrio isopícnico é dado por:

$$t = \frac{(\rho_p - \rho_m) \times [\log(r_p - r_t) / r_t + 4,61]}{\omega^2 r_p s \times d\rho/dr}$$

onde $d\rho/dr$ é a inclinação do gradiente (g/cm^4), t é o tempo (s), ρ_p é a densidade de flutuação da partícula (g/cm^3), ω é a velocidade angular do rotor (rad/s), r_p é a distância do eixo de rotação até a posição ocupada pelas partículas no equilíbrio (cm), r_t é a distância do eixo de rotação até ao topo do gradiente (cm) e s é a velocidade de sedimentação da partícula no meio de densidade ρ_m .

Em gradientes pré-formados, o tempo requerido para as partículas atingirem o equilíbrio é mais curto que aquele no qual o gradiente permanece estável.

6. Poder de resolução dos gradientes [4]

A **resolução** entre componentes no equilíbrio é determinada pelas larguras e recobrimentos (*overlap*) das zonas. Estas larguras são normalmente definidas por suas larguras de banda (largura a 2/3 de sua altura máxima):

$$\sigma = \left(\frac{RT}{M \cdot \bar{v} \cdot \omega^2 \cdot r_{\Theta} (d\rho/dr)_{r_{\Theta}}} \right)^{1/2}$$

A **resolução radial** é proporcional ao recíproco de $(d\rho/dr)\omega^2$. Diminuindo a velocidade (ω), melhora a resolução, porém aumenta o tempo para atingir o equilíbrio ($t_{eq} \propto 1/\omega^4$). Por esta razão, o melhor é usar gradiente raso (pequena inclinação), mas isto pode levar a maior superposição das zonas, porque $\sigma^2 \propto 1/(d\rho/dr)$.

A massa contida por zona é proporcional a σ^2 e inversamente proporcional a $(d\rho/dr)$; daí, grandes massas suportadas por gradientes pouco íngremes levam a aumento da largura e, conseqüentemente, reduzem a resolução dos componentes. É sempre difícil produzir condições ótimas para satisfazer estes parâmetros interdependentes e conflitantes.

Na prática, duas zonas de partículas serão bem separadas se o espaçamento entre os dois picos é igual ou maior que o dobro de suas larguras. Se o espaçamento é menor haverá recobrimento, embora a separação seja aceitável para algumas finalidades. A resolução de duas zonas gaussianas pode ser definida como a distância entre zonas, dividida pela soma das larguras das zonas ($\lambda = \Delta x/(\sigma_1 + \sigma_2)$) [5].

Resumindo, um gradiente tem suficiente poder de resolução para dar uma separação entre zonas de partículas que diferem em densidade de flutuação dependendo da:

- ⇒ massa de partículas em cada zona;
- ⇒ homogeneidade das partículas em cada zona;
- ⇒ natureza de qualquer interação partícula-solvente;
- ⇒ inclinação $(d\rho/dr)$ do gradiente sobre o intervalo em densidade no qual as partículas formam bandas;
- ⇒ velocidade do rotor.

7. Gradientes [6]

Um dos compostos mais usados para formar gradientes de densidade é a sacarose. A sacarose é um dissacarídeo que pode sofrer hidrólise ácida em pH menor que 3. As hidroxilas tornam a sacarose bastante hidrofílica. As moléculas de sacarose são altamente hidratadas em meio aquoso; assim, pode-se obter soluções com densidade até 1,39 g/cm³. Em tais soluções, as macromoléculas, particularmente ácidos nucleicos, são parcialmente desidratados e bandas de densidade mais alta são obtidas com estes compostos do que em meio aquoso. Soluções de sacarose são muito comumente usadas para obter gradientes com densidades na faixa de 1,00 a 1,20 g/cm³.

8. Simulação de experimentos zonais [2]

Dentre as mais importantes variáveis em qualquer experimento de centrifugação estão o gradiente de densidade e a viscosidade, porque determinam a massa do material que pode ser armazenado, e indicam o $\omega^2 \cdot t$ necessário para uma completa separação. A forma da zona pode ser calculada por procedimento numérico de integração das equações de transporte, de modo a incluir a mudança nos valores de densidade e viscosidade ao longo do gradiente.

9. Aplicações analíticas

Importantes desenvolvimentos em sedimentação em gradiente de densidade foram alcançados com os trabalhos de Meselson, Stahl e Vinograd, em 1957 e Martin e Ames, em 1961. Meselson *et al.* [7] demonstraram a separação de DNA com base na densidade numa cela analítica. O método deles consistiu em deixar que o sistema soluto-solvente atingisse o equilíbrio de sedimentação-difusão por vários dias numa ultracentrífuga. O sistema em estudo consistiu de uma mistura de DNA de bactérias cultivadas em meios de ¹⁴N e ¹⁵N, que foram separadas, apesar da pequena diferença de densidade, em duas bandas estreitas centradas em suas densidades de equilíbrio. Martin e Ames [8] criaram uma forma de gradiente de densidade para uma finalidade específica: fazer com que a distância percorrida pela partícula no gradiente fosse proporcional ao coeficiente de sedimentação da partícula através do gradiente (gradiente isocinético). Deste modo, foi possível separar uma mistura de três enzimas (lisozima, álcool-desidrogenase e catalase), através de velocidade de sedimentação em gradiente de sacarose.

OBJETIVO

Avaliar a reprodutibilidade, linearidade e estabilidade dos gradientes de sacarose pré-formados.

PARTE EXPERIMENTAL

Nos experimentos de centrifugação em gradientes de densidade foram utilizados os seguintes aparelhos:

- ⇒ Bomba Peristáltica (Buchler Instruments)
- ⇒ Centrífuga Refrigerada (Sorvall modelo RC-3B)
- ⇒ Refratômetro de Abbé (Bausch & Lomb)

Os gradientes de densidade foram pré-formados a partir de duas soluções de concentração conhecida de sacarose P.A. (Reagen) misturadas numa cela geradora de gradiente de duas câmaras, conectada a uma bomba peristáltica por meio de tubos de PVC transparente (Tygon) de 1/32 de polegada de diâmetro interno ($\sim 0,8$ mm) e 3/32 de polegada de diâmetro externo ($\sim 2,4$ mm), com cerca de 60 cm de comprimento, de modo a obter gradiente linear de densidade ao longo do tubo de ensaio, com a solução mais densa no fundo do tubo (figura 1) [9].

O tubo de Tygon deve ficar encostado nas paredes do tubo de ensaio, próximo à interface da solução do gradiente, de modo que o líquido escoe lentamente sem perturbar a superfície do gradiente.

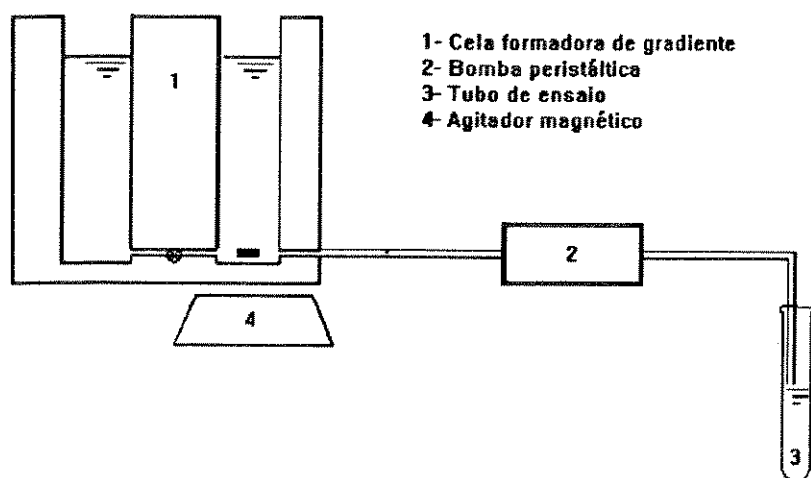


Figura 1: Gerador de gradiente linear de densidade

A determinação indireta da densidade, ao longo do gradiente de sacarose foi feita através de medidas dos índices de refração de várias alíquotas na temperatura de 25 °C e convertidos a valores de densidade. Para isso, foram preparadas 9 soluções aquosas de sacarose de 3 a 28% (p/p) e medidos os seus índices de refração num refratômetro Abbé, previamente calibrado na temperatura de 25 °C, com precisão de 2×10^{-4} .

Usando o método dos mínimos quadrados construiu-se uma reta de regressão do índice de refração (n) *versus* concentração (C), obtendo-se:

$$n = 1,5981 \times 10^{-3} \cdot C + 1,3319.$$

O valor esperado para o intercepto (C = 0) era de 1,3329, correspondente ao índice de refração da água a 25 °C.

Usando os dados da literatura [10] no intervalo de 1,3 a 28% repetiu-se o procedimento anterior construindo-se a reta de regressão da densidade (ρ) *versus* a concentração (C) e obteve-se :

$$\rho = 4,2605 \times 10^{-3} \cdot C + 0,9952$$

O valor esperado para o intercepto (C = 0) era de 0,9970 g/cm³, correspondente à densidade da água a 25 °C.

Igualando-se a concentração (C) nas duas equações obtém-se uma relação entre densidade (ρ) *versus* índice de refração (n) :

$$\rho = 2,6660 \cdot n - 2,5556.$$

Esta equação, que relaciona índice de refração e densidade de soluções de sacarose a 25 °C, foi utilizada para converter os índices de refração medidos em densidade.

Para a avaliação da reprodutibilidade, foram preparados quatro gradientes na faixa de 9 a 30% (p/p) de sacarose, usando uma bifurcação que possibilita a preparação de duas duplicatas (A, A' ,B, B'). Foram coletadas 12 alíquotas diretamente dos tubos de Tygon, cada uma correspondendo a uma altura de 0,5 cm no tubo de centrifugação, e fez-se as medidas de índice de refração.

A modificação do gradiente de densidade com o tempo foi avaliada determinando-se as densidades em várias alturas do tubo de ensaio, depois de 48, 72 e 96 horas de centrifugação a 3000 rpm (*ca* 2400 g) a 25 °C. Em cada caso foram preparadas duplicatas, sendo um dos gradientes fracionado logo após a preparação (sem centrifugação) e o outro depois de transcorrido o tempo de centrifugação previsto. De cada 0,5 cm de altura no tubo, contendo o gradiente de densidade, foram retiradas alíquotas de solução (fracionamento) e medidos os índices de refração. As alíquotas foram retiradas de cima para baixo a fim de se evitar perturbação do gradiente.

Usando o procedimento anterior, porém sem levar a duplicata à centrífuga foi também avaliada a estabilidade do gradiente em um tubo em repouso, após 72 horas de preparação. A avaliação da linearidade dos gradientes de densidade foi efetuada tanto nos gradientes coletados diretamente dos tubos de Tygon, usados para avaliação da reprodutibilidade, quanto nos gradientes fracionados, logo após a preparação (0 horas), também usados no estudo da estabilidade.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

a) Reprodutibilidade dos gradientes de densidade

Os valores estimados para cada posição foram obtidos a partir do índice de refração das soluções de sacarose formadoras dos gradientes, admitindo que esses valores sejam os dos extremos de um segmento de reta ($Y = - 0,0034.X + 1,3871$): solução mais concentrada (fundo) 1,3871 e solução menos concentrada (topo) 1,3463.

Os índices de refração ao longo dos quatro gradientes de densidade, a média entre eles e os índices de refração estimados, encontram-se na tabela 1.

Tabela 1: Índices de refração de 12 alíquotas, retiradas ao longo de quatro gradientes de densidade (duas duplicatas), o índice de refração médio e o índice de refração estimado para cada posição no tubo.

Posição	n_A	$n_{A'}$	n_B	$n_{B'}$	$\bar{n}$	n^{est}
1	1,3804	1,3807	1,3792	1,3799	1,3801	1,3854
2	1,3804	1,3807	1,3780	1,3780	1,3793	1,3820
3	1,3804	1,3807	1,3760	1,3753	1,3781	1,3786
4	1,3728	1,3731	1,3730	1,3726	1,3729	1,3752
5	1,3657	1,3652	1,3702	1,3696	1,3677	1,3718
6	1,3627	1,3620	1,3666	1,3661	1,3644	1,3684
7	1,3599	1,3594	1,3627	1,3622	1,3611	1,3650
8	1,3570	1,3567	1,3592	1,3582	1,3578	1,3616
9	1,3543	1,3538	1,3555	1,3545	1,3545	1,3582
10	1,3516	1,3509	1,3514	1,3508	1,3512	1,3548
11	1,3489	1,3488	1,3490	1,3494	1,3490	1,3514
12	1,3492	1,3497	1,3493	1,3495	1,3494	1,3480

A maior diferença entre duplicatas (Δn) é da ordem de 10^{-3} (correspondentes em densidade a $2,7 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$). O desvio padrão médio de pontos dos quatro gradientes é de $3,2 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$. Esses resultados mostraram a boa reprodutibilidade obtida na preparação dos gradientes de densidade.

b) Estabilidade do gradiente de densidade com o tempo de centrifugação

As modificações ocorridas entre os gradientes preparados em duplicatas e fracionados logo após preparação e após o tempo de centrifugação ($t = 48, 72$ e 96 horas), foram analisadas através do desvio médio quadrático:

$$\bar{d} = [\sum_{i=1}^N (\rho_i^0 - \rho_i^t)^2 / N]^{\frac{1}{2}},$$

onde N é o número total de frações. O desvio médio das densidades entre gradientes recém-formados e após transcorrido um tempo t , quantifica o efeito da

difusão sobre a estabilidade do gradiente. Os desvios médios obtidos são os seguintes:

tempo	desvio médio
48 horas	$\pm 4,2 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$
72 horas	$\pm 6,6 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$
96 horas	$10,6 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$

A **figura 2** mostra a evolução do gradiente após 48 horas de centrifugação, onde o gradiente passa de $2,65 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^4$ a $2,28 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^4$.

A estabilidade dos gradientes com o tempo de centrifugação na região central do tubo, onde geralmente estão localizadas as bandas das amostras analisadas, é maior que nas extremidades. Portanto, a estimativa da densidade, supondo a invariância do gradiente com o tempo de centrifugação, é mais precisa que a inferida pelos valores dos desvios médios apresentados acima.

c) Estabilidade do gradiente de densidade sem centrifugação

As modificações ocorridas entre os gradientes preparados em duplicatas e fracionados logo após preparação, e após 72 horas de repouso, foram analisadas através do desvio médio quadrático:

$$\bar{d} = [\sum_{i=1}^N (\rho_i^{0h} - \rho_i^{72h})^2 / N]^{1/2},$$

onde N é o número total de frações.

O desvio médio obtido foi de $\pm 5,4 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$. A **figura 3** mostra a estabilidade do gradiente após 3 dias de repouso. Este passa de $2,83 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^4$ a $2,35 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^4$.

d) Linearidade dos gradientes de densidade

A linearidade do gradiente pode ser analisada pelo desvio padrão médio calculado entre os valores previstos a partir das soluções originais (n^{est}), e os

valores médios obtidos dos quatro gradientes experimentais ($\bar{n}$), para cada posição ($\bar{d} = 2,666 \times [\sum (n^{est} - \bar{n})^2 / 12]^{1/2}$), utilizando-se os dados da tabela. 1.

Os resultados indicam que as estimativas de densidades, a partir das medidas de índice de refração das soluções originais, diferem das densidades obtidas experimentalmente por $\pm 5,0 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$, ou melhor.

O desvio da linearidade calculado para outros gradientes preparados e fracionados com o auxílio de uma seringa, ou seja, após o gradiente ter sido formado no tubo, apresentaram o mesmo desvio de $\pm 5,0 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$.

CONCLUSÃO

A reprodutibilidade das densidades, obtidas ponto a ponto, de gradientes produzidos a partir das mesmas concentrações de sacarose iniciais (9% a 30%) é da ordem de $3,2 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$. Para gradientes formados em duplicatas a maior diferença entre duplicatas é de $2,7 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$.

Após 3 dias de centrifugação, a inclinação dos gradientes de densidade diminui em cerca de 12%, correspondente a uma variação média de densidade de $6,6 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$. Esta variação é menor na parte central do gradiente do que nas extremidades. Portanto, para minimizar o erro (relativo a suposição de invariância do gradiente com o tempo de centrifugação), deve-se gerar o gradiente de densidade de modo que as bandas fiquem no centro do tubo de ensaio, quando atingirem a posição isopícnica.

As densidades de alíquotas estimadas, admitindo uma variação exatamente linear entre as densidades das soluções utilizadas na preparação dos gradientes, concordam com os valores experimentais, com um desvio padrão de $0,005 \text{ g/cm}^3$. Portanto, este é o limite da exatidão e reprodutibilidade nas determinações de densidade, utilizando a metodologia descrita neste trabalho.

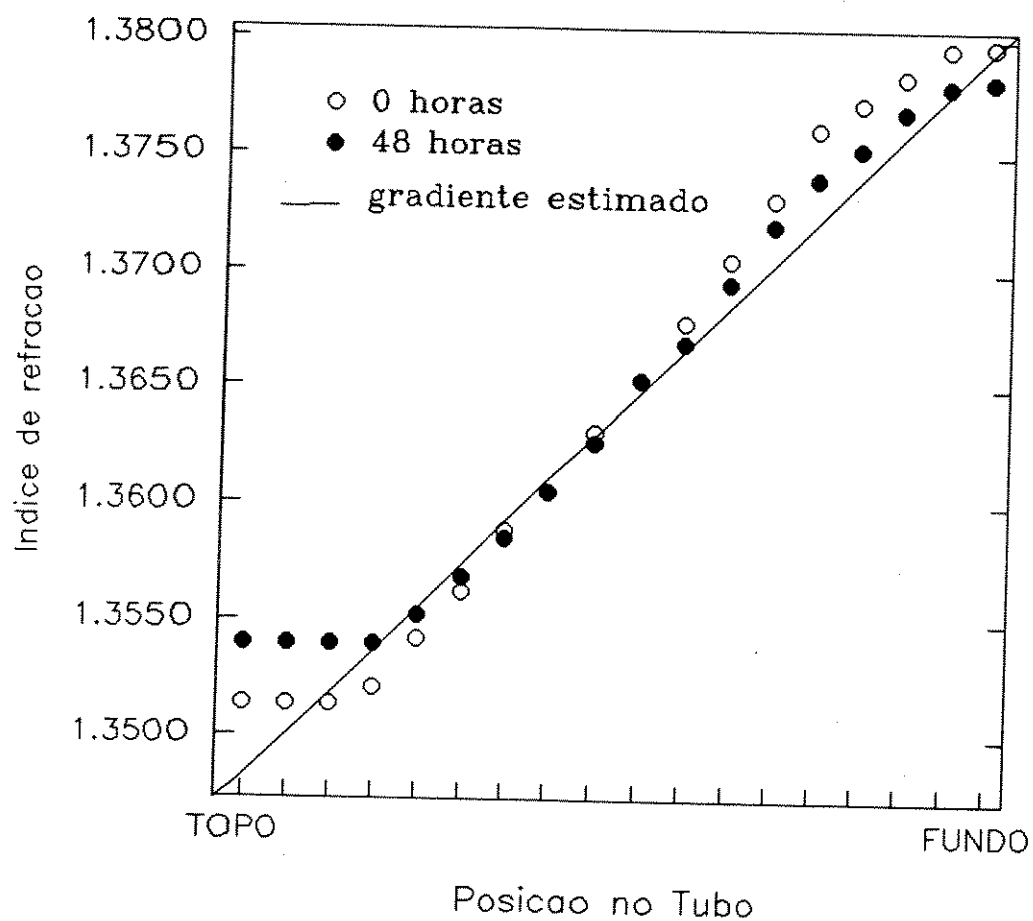


Figura 2: Evolução do gradiente de densidade após 48 horas de centrifugação

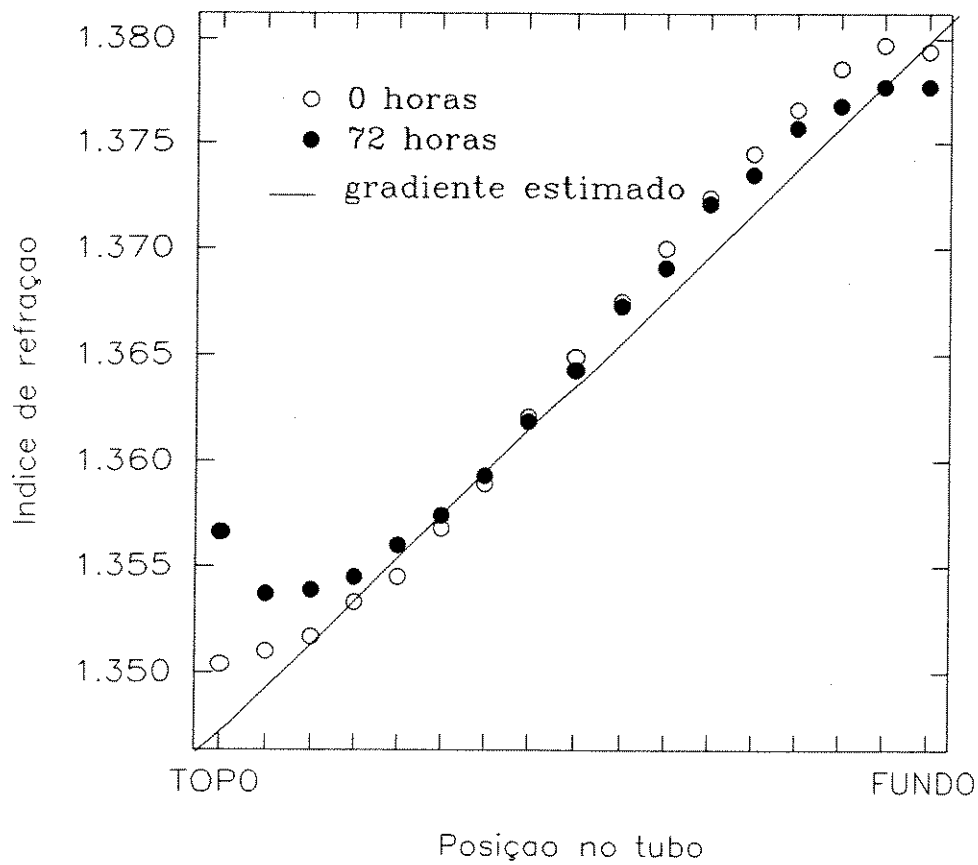


Figura 3: Evolução do gradiente de densidade após 72 horas de repouso

REFERÊNCIAS

1. D. Rickwood. e G. D. Birnie, **Introduction: Principles and practices of centrifugation.** *In: Centrifugal Separations in Molecular and Cell Biology*, D. Rickwood. e G. D. Birnie (eds.), Butterworths, Londres, 1978.
2. S. P. Spragg, **The bases of centrifugal separations.** *In: Centrifugal Separations in Molecular and Cell Biology*, D. Rickwood. e G. D. Birnie (eds.), Butterworths, Londres, 1978.
3. D. Rickwood, **The teory and prattice of centrifugation.** *In: Centrifugal - A practical approach* , D. Rickwood (ed.), IRL Press Limited, Oxford, 1984.
4. G. D. Birnie, **Isopycnic centrifugation in ionic media.** *In: Centrifugal Separations in Molecular and Cell Biology*, D. Rickwood. e G. D. Birnie (eds.), Butterworths, Londres, 1978.
5. C. A. Price, **Centrifugation in density gradients.** Academic Press Inc., Londres, 1982.
6. D. Rickwood, **Isopycnic centrifugation in non-ionic media.** *In: Centrifugal Separations in Molecular and Cell Biology*, D. Rickwood. e G. D. Birnie (eds.), Butterworths, Londres, 1978.
7. M. Meselson, F. W. Stahl e J. Vinograd, *Equilibrium sedimentation of macromolecules in density gradients.* Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., **43**, 581-588 (1957).
8. R. G. Martin e B. N. Ames, *A method for determining the sedimentation behavior of enzymes: application to protein mixtures.* J. Biol. Chem., **236**, 1372-1379 (1961).
9. B. D. Hames, **Choice of conditions for density gradient centrifugation.** *In: Centrifugal - A practical approach* , D. Rickwood (ed.), IRL Press Limited, Oxford, 1984.
10. J. Sangster, T. Teng e F. Lenzi, *Molal volumes of sucroses in aqueous solutions of NaCl, KCl or Urea at 25 °C.* Journal of Solution Chemistry, **5**, 575-585 (1976).

CAPÍTULO VI

CENTRIFUGAÇÃO DE LÁTEX EM GRADIENTE DE DENSIDADE

SUMÁRIO

Introdução.....	131
Estabilidade de látex	132
Agregação e coagulação.....	133
Objetivo.....	134
Parte experimental	134
Resultados	136
a) perfis de migração dos látex de PS e PSAA em meio aquoso	136
b) perfis de migração dos látex de PS com alto teor de sólidos.....	136
c) perfis de migração do látex de PS em meio salino.....	136
d) perfis de migração do látex de PSAA em meio salino	137
e) efeito dos surfactantes sobre o látex de PS em meio salino	137
f) efeito do tipo de eletrólitos sobre o látex de PSAA.....	138
g) separação da mistura PS e PSAA.....	138
Discussão.....	155
Conclusão	157
Referências	158

INTRODUÇÃO

A utilização de campo centrífugo para separação de componentes imiscíveis ou insolúveis de misturas é bastante comum, tanto na indústria quanto em laboratório [1,2].

A centrifugação em gradiente de densidade é uma técnica utilizada na caracterização de látex que permite detectar a heterogeneidades da amostra, com relação à velocidade de sedimentação ou à densidade [3]. A velocidade de sedimentação das partículas depende do tamanho, forma e densidade das mesmas, e da densidade e viscosidade da solução em cada ponto do gradiente [4]. Através desta técnica, é possível acompanhar a migração do látex até a posição isopícnica, no gradiente de densidade [5].

A fabricação e utilização de látex polimérico estão muito ligadas ao entendimento de princípios básicos de ciência coloidal, principalmente os aspectos de coagulação e estabilização das partículas, e de controle das propriedades reológicas durante a formação do látex e, posteriormente, em suas aplicações [6].

Na polimerização em emulsão em meio aquoso, usando iniciadores solúveis em água, os grupos superficiais formados são determinados pela natureza do iniciador usado, como por exemplo, o ácido forte $-O-SO_3^-$ do persulfato. Também a adsorção de outras espécies iônicas contribui para a carga superficial das partículas coloidais [6].

O uso da técnica de centrifugação em gradiente de densidade na caracterização de látex polimérico é relativamente pequeno. Genung e Hsu mediram a mudança de densidade no complexo formado pela interação entre antígeno e anticorpo imobilizado sobre látex de poliestireno por centrifugação em gradiente de densidade [7]. Lange descreveu um método rápido de caracterização por centrifugação em gradiente de densidade, no qual o gradiente é gerado *in situ* numa cela de ultracentrifugação [3]. Winkler-Hechenleitner *et al.* fracionaram látex polimérico por tamanho e por composição química através de osmocentrifugação em gradiente de densidade [8]. Costa e Galembeck usaram centrifugação em gradiente de densidade para fracionar látex de poliestireno por tamanho; os gradientes de densidades foram auto gerados por osmocentrifugação [9]. Winkler-Hechenleitner e Galembeck fracionaram tintas e adesivos a base de látex por sedimentação em gradiente de densidade gerado por osmocentrifugação

[10]. Takayasu e Galembeck seguiram a coagulação de látex de poliestireno por centrifugação em gradiente de densidade [11].

ESTABILIDADE DE LÁTEX

Na ciência coloidal, as forças básicas que atuam na maioria dos fenômenos são derivadas dos efeitos eletrostáticos, estéricos, de solvatação e atrativos, encontrados no estudo das partículas coloidais [6].

A remoção e adição de eletrólitos sobre um látex de poliestireno ilustra a complexidade dos sistemas tratados. Inicialmente existe um arranjo aleatório de partículas provocado pelo movimento Browniano e contatos repulsivos ocasionais entre partículas. Removendo eletrólitos, por meio de diálise, aumenta a espessura da dupla camada elétrica e aparece, então, forte repulsão entre partículas, que restringe os movimentos. A permanência nesta condição por longos períodos de tempo, ocasiona uma ordenação destas partículas. Adicionando-se eletrólitos é possível reverter a situação anterior ou levar à formação de agregados (floculação ou coagulação), dependendo da quantidade adicionada [6].

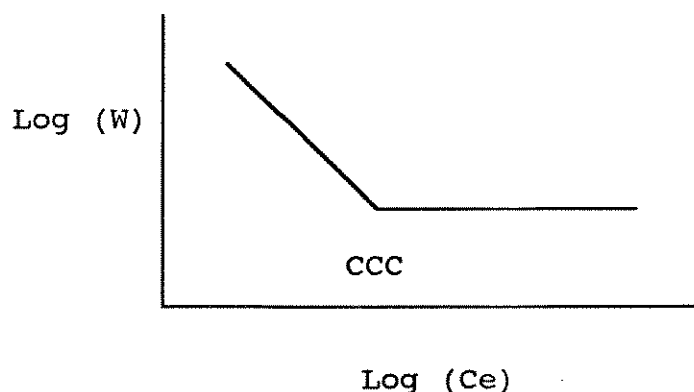
A estabilidade coloidal pode ser avaliada pela teoria D.L.V.O., cuja idéia básica consiste em somar a energia de repulsão eletrostática entre partículas (V_r) e a energia de atração de van der Waals (V_a), para obter a energia potencial total de interação (V_t) : $V_t = V_r + V_a$. Deste modo é possível prever o efeito dos eletrólitos, do potencial de superfície e do tamanho das partículas sobre a energia potencial total de interação entre partículas [6].

A compatibilidade entre a superfície do poliestireno e o surfactante é um fator determinante para o aumento de estabilidade pela adição de surfactante. Partículas de poliestireno carregadas negativamente adsorvem surfactantes aniônicos através das cadeias de hidrocarbonetos. Nos surfactantes, com unidades de óxido de etileno, a cadeia alquila adsorve sobre o poliestireno, originando uma monocamada sobre a superfície da partícula, onde grupos de óxido de etileno estendem-se dentro da fase da solução. A camada adsorvida contém 70% de água e fornece uma barreira estérica à aproximação das partículas [6].

AGREGAÇÃO E COAGULAÇÃO

A coagulação, como um processo cinético, pode ser descrita pela velocidade de desaparecimento de partículas primárias e formação de agregados com duas ou mais partículas. Na ausência de qualquer barreira de potencial, a coagulação é um processo rápido, controlado apenas pela velocidade de difusão das partículas. A existência de uma barreira de potencial implica na redução da velocidade de coagulação por um fator W , conhecido como razão de estabilidade [6]. Isto dá origem a duas classes de agregação: A agregação limitada apenas pela velocidade de difusão e a agregação limitada também pela velocidade de reação (devido a existência de uma barreira de potencial). A dimensão fractal dos agregados é menor, quando a barreira de potencial é nula.

A transição entre coagulação rápida e lenta se dá numa concentração de eletrólitos bem definida, chamada concentração de coagulação crítica (CCC), que pode ser obtida através do gráfico logarítmico da razão de estabilidade *versus* concentração de eletrólitos.



A inclinação da curva antes da CCC pode ser prevista conhecendo-se os potenciais de repulsão (V_r) e atração (V_a), fornecidos pela teoria D.L.V.O.. Os experimentos realizados não confirmaram as previsões teóricas, e mesmo os tratamentos cinéticos mais refinados não conseguiram remover esta discrepância. Os valores de CCC devem ser somente usados como guia qualitativo, pois pode haver variação da CCC com o tamanho da partícula, tipo e densidade de grupos superficiais e a presença ou ausência de materiais estabilizantes, tais como os surfactantes. A CCC do poliestireno pode variar em cerca de 2 ordens de grandeza, dependendo do contra-íon e da carga superficial [6].

A teoria D.L.V.O. prevê a existência de um mínimo secundário. A presença de um mínimo secundário pronunciado levaria à condição de estado estacionário (a taxa de entrada das partículas no mínimo secundário para formar associações é igual à taxa de retorno à condição de partículas simples). A natureza esférica das partículas do látex de poliestireno e o alto grau de monodispersidade de tamanho das partículas fazem deste sistema o ideal para testar tais hipóteses [6].

OBJETIVO

1. Estabelecer protocolos experimentais que permitam a separação de látex polimérico com alta resolução, por centrifugação zonal em gradiente de densidade;
2. Determinar e interpretar os perfis de migração dos látex de PS e PSAA, em centrifugação zonal em gradiente de densidade de sacarose;
3. Evidenciar a heterogeneidade de carga superficial dos látex de PS e PSAA em concentrações salinas de pré-coagulação;
4. Evidenciar o efeito antagônico de tensoativos e de sal (em concentrações de pré-coagulação) sobre o látex de poliestireno.

PARTE EXPERIMENTAL

Os gradientes de densidade foram preparados a partir de soluções de sacarose, utilizando-se uma cela formadora de gradiente de duas câmaras, conectada a uma bomba peristáltica. Este procedimento dá origem a um gradiente linear de densidade no interior do tubo de ensaio, com densidade crescente do topo ao fundo do tubo.

Quantidades conhecidas de látex (tabela 1) foram aplicadas no topo dos gradientes e levadas à centrifugação a 3000 rpm e 25°C, em uma centrífuga refrigerada Sorvall RC-3B. Os gradientes em meio salino foram pré-formados de maneira análoga aos outros gradientes de densidade, com exceção das soluções de sacarose, que foram preparadas em solução salina de molaridade conhecida, em vez de água destilada. O mesmo procedimento foi adotado para gradientes em meio misto (sal + surfactantes).

A cada 24 horas a centrifugação foi interrompida, o tubo de ensaio contendo a amostra foi varrido verticalmente, na velocidade de 0,20 cm/s, por um feixe de laser He-Ne. A luz espalhada foi detectada a ângulo fixo de 34°. Quando

Centrifugação de látex em gradiente de densidade

o feixe atravessa uma região do tubo que contém somente o gradiente, o espalhamento é pequeno, aumentando na região que contém a banda do látex.

Tabela 1 - Quantidades de látex aplicadas a cada gradiente

Amostra	Volume μl	Sólidos %p/p	Meio	Figura n°
PS	250	1	aquoso	1
PSAA	250	1	aquoso	2
PS não-dialisado	100	20	aquoso	3
PS Dialisado	100	20	aquoso	4
PS	100	1	10^{-4} M NaCl	5
PS	100	1	10^{-3} M NaCl	6
PS	100	1	10^{-2} M NaCl	7
PSAA	100	1	10^{-3} M NaCl	8
PSAA	100	1	10^{-2} M NaCl	9
PSAA	100	1	10^{-1} M NaCl	10
PS	100	1	10^{-4} M NaCl 10^{-2} M SDS	11
PS	100	1	10^{-4} M NaCl 10^{-3} M Brij 35	12
PSAA	100	1	10^{-4} M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	13
PSAA	100	1	10^{-2} M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	14
PSAA	100	1	10^{-3} M CaCl_2	15
PS+PSAA	100	1	aquoso	16

RESULTADOS

a) Perfis de migração dos látex de PS e PSAA em meio aquoso

Os perfis de migração das bandas de centrifugação zonal de poliestireno estão na figura 1. Duas bandas são parcialmente resolvidas em 24 e 48 horas de centrifugação. Na condição isopícnica, há uma única banda simétrica centrada em $1,050 \pm 0,005 \text{ g/cm}^3$. A largura na metade da altura da banda isopícnica é de $0,006 \text{ g/cm}^3$.

Os perfis de migração das bandas de centrifugação zonal de poli[estireno-co-(ácido acrílico)] estão na figura 2. As duas bandas bem distintas, que aparecem no perfil correspondente a 24 horas de centrifugação, são indicativas de partículas com diferentes velocidades de sedimentação. Na condição isopícnica, há uma única banda, mais larga ($0,009 \text{ g/cm}^3$) que a de látex de poliestireno e centrada em $1,063 \pm 0,005 \text{ g/cm}^3$.

b) Perfis de migração do látex de PS com alto teor de sólidos

Os perfis de migração do látex de poliestireno não-dialisado com alto teor de sólidos são mostrados na figura 3. Na condição isopícnica, a banda é bastante larga com densidade média de $1,049 \text{ g/cm}^3$.

Os perfis de migração do látex de poliestireno dialisado com alto teor de sólidos são mostrados na figura 4. Na condição isopícnica, além da banda larga centrada em $1,046 \text{ g/cm}^3$, há uma região turva acima da banda. A turvação é atribuída a forte repulsão entre partículas, ocasionada pela conjugação de dois fatores: alto teor de sólidos, fazendo com que as partículas fiquem mais próximas entre si e a diálise, que diminuindo a força iônica do meio, aumenta a espessura da dupla camada elétrica. Isto explica porque nem o látex dialisado com baixo teor de sólidos (figura 1), nem o látex não-dialisado com alto teor de sólidos (figura 3) apresentaram a turvação acima da banda.

c) Perfis de migração do látex de PS em meio salino

Os perfis de migração do látex de poliestireno em 10^{-4} M de NaCl estão mostrados na figura 5. Na condição isopícnica, existem três bandas centradas em $1,053 \text{ g/cm}^3$, $1,063 \text{ g/cm}^3$ e $1,070 \text{ g/cm}^3$. A deconvolução da curva isopícnica em três funções gaussianas, permitiu calcular a área de cada banda obtendo-se, respectivamente, 65,5%, 28,0% e 6,5% da área total.

Os perfis de migração do látex de poliestireno em 10^{-3} M de NaCl estão mostrados na figura 6. Na condição isopícnica, existem três bandas centradas em $1,050 \text{ g/cm}^3$, $1,062 \text{ g/cm}^3$ e $1,069 \text{ g/cm}^3$. A existência de três populações com densidades diferentes, detectadas em meio salino 10^{-4} M e 10^{-3} M de NaCl é indicativa de heterogeneidade da amostra de látex de poliestireno.

Os perfis de migração do látex de poliestireno em 10^{-2} M de NaCl estão mostrados na figura 7. Os picos estreitos são causados por coágulos, que já existem nesta concentração.

d) Perfis de migração do látex de PSAA em meio salino

Os perfis de migração do látex de PSAA em 10^{-3} M, 10^{-2} M e 10^{-1} M de NaCl estão mostrados nas figuras 8, 9 e 10, respectivamente. Na condição isopícnica, as bandas apresentaram as seguintes densidades e larguras:

concentração de NaCl M	densidade g/cm^3	largura g/cm^3
10^{-3}	1,068	0,0045
10^{-2}	1,064	0,0056
10^{-1}	1,066	0,0072

Os perfis obtidos para o látex de PSAA em meio salino 10^{-3} a 10^{-1} M de NaCl é essencialmente o mesmo observado na ausência de sal (figura 2). Entretanto, a largura das bandas, à meia-altura, aumenta com o aumento da concentração de sal. Em 10^{-1} M observa-se ombros na banda isopícnica. A heterogeneidade das partículas de PSAA, embora de modo menos acentuado que o látex de poliestireno, é também evidente.

e) Efeito dos surfactantes sobre o látex de PS em meio salino

Os perfis de migração do látex de poliestireno em meio misto de 10^{-4} M de NaCl e 10^{-2} M de SDS estão mostrados na figura 11. A semelhança destes perfis com o látex de PS em meio aquoso (figura 1), principalmente na condição isopícnica, com o aparecimento de uma única banda ao invés de três bandas como no meio apenas salino (figura 5), mostra que o SDS estabilizou as partículas de látex frente a esta concentração de sal.

Os perfis de migração do látex de poliestireno em meio misto de 10^{-4} M de NaCl e 10^{-3} M de Brij 35 estão mostrados na figura 12. Na condição isopícnica, há apenas uma banda, indicativo de estabilização do látex frente a coagulação por sal.

f) Efeito do tipo de eletrólitos sobre o látex de PSAA

Os perfis de migração do látex de PSAA em meio salino de 10^{-3} M de CaCl_2 (eletrólito 2:1) e 10^{-4} M de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (eletrólito 3:1) estão mostrados nas figuras 13 e 14, respectivamente. Na condição isopícnica, a banda principal no meio salino de 10^{-3} M de CaCl_2 está centrada em $1,071 \text{ g/cm}^3$, e é acompanhada de um ombro de menor densidade. No meio salino 10^{-4} M de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, a banda principal centrada em $1,062 \text{ g/cm}^3$, está também acompanhada de um ombro de menor densidade.

Na concentração de 10^{-2} M de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ há coagulação do látex de PSAA (figura 15). O coágulo obtido em 24 horas de centrifugação estacionou na densidade correspondente a $1,079 \text{ g/cm}^3$.

g) Separação da mistura PS e PSAA em meio aquoso

Os perfis de migração da mistura artificial de quantidades iguais de dois látex de PS e PSAA estão mostrados na figura 16. Na condição isopícnica, a separação por composição química ficou evidente nos dois picos distintos centrados nas densidades $1,050$ e $1,068 \text{ g/cm}^3$, correspondentes ao PS e PSAA, respectivamente. Este resultado mostra o potencial da técnica em separar látex de composição química ligeiramente diferentes.

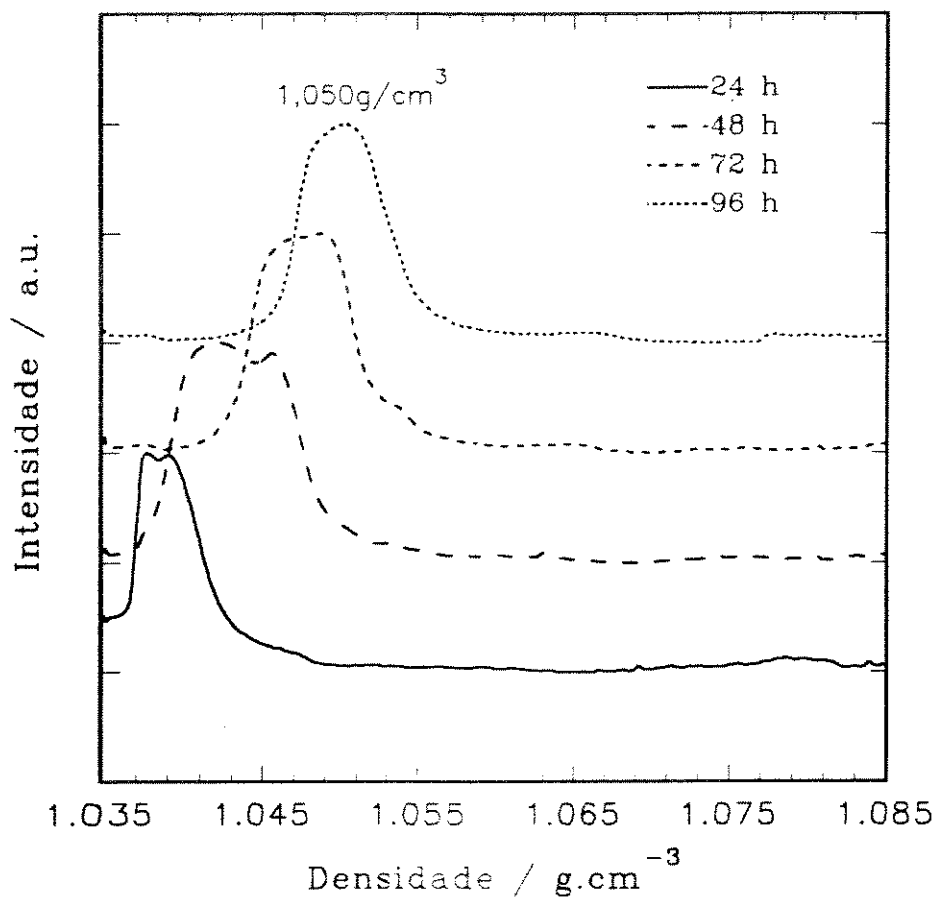


Figura 1: Perfis de migração das bandas de centrifugação zonal do látex de poliestireno. Volume: 250 μ l. Sólidos: 1 %. Meio: aquoso.

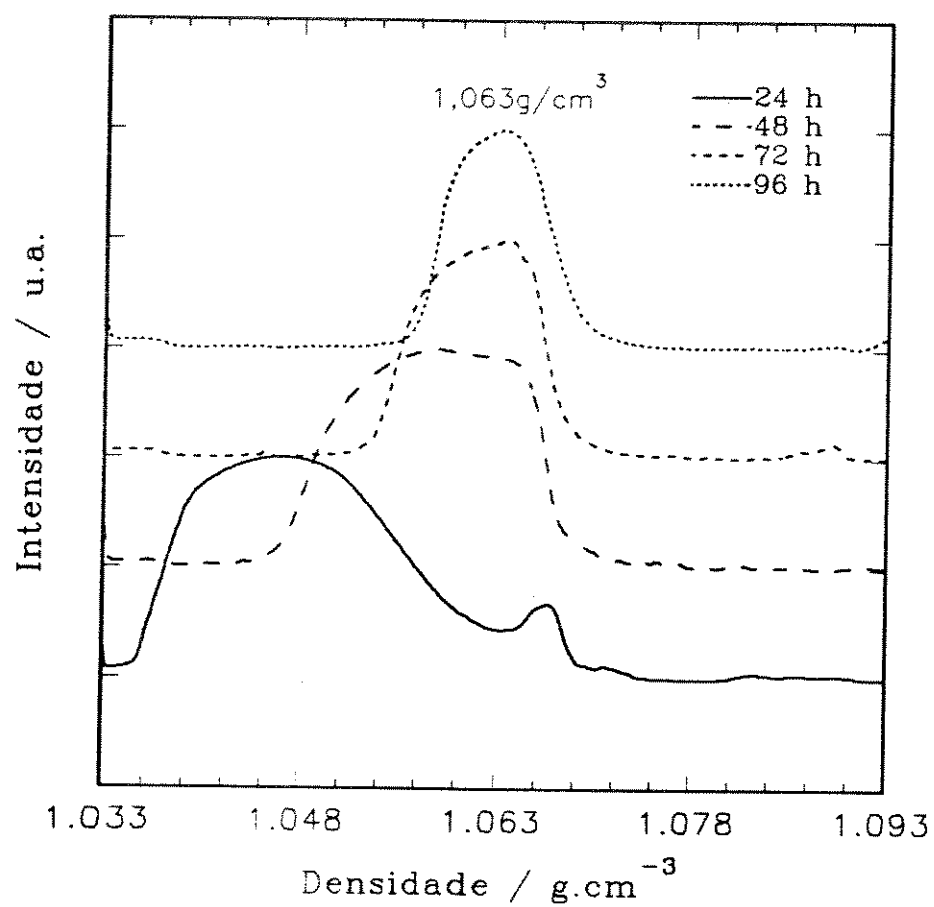


Figura 2: Perfis de migração das bandas de centrifugação zonal do látex de poli[estireno-co-(ácido acrílico)]. Volume: 250 μl . Sólidos: 1 %. Meio: aquoso.

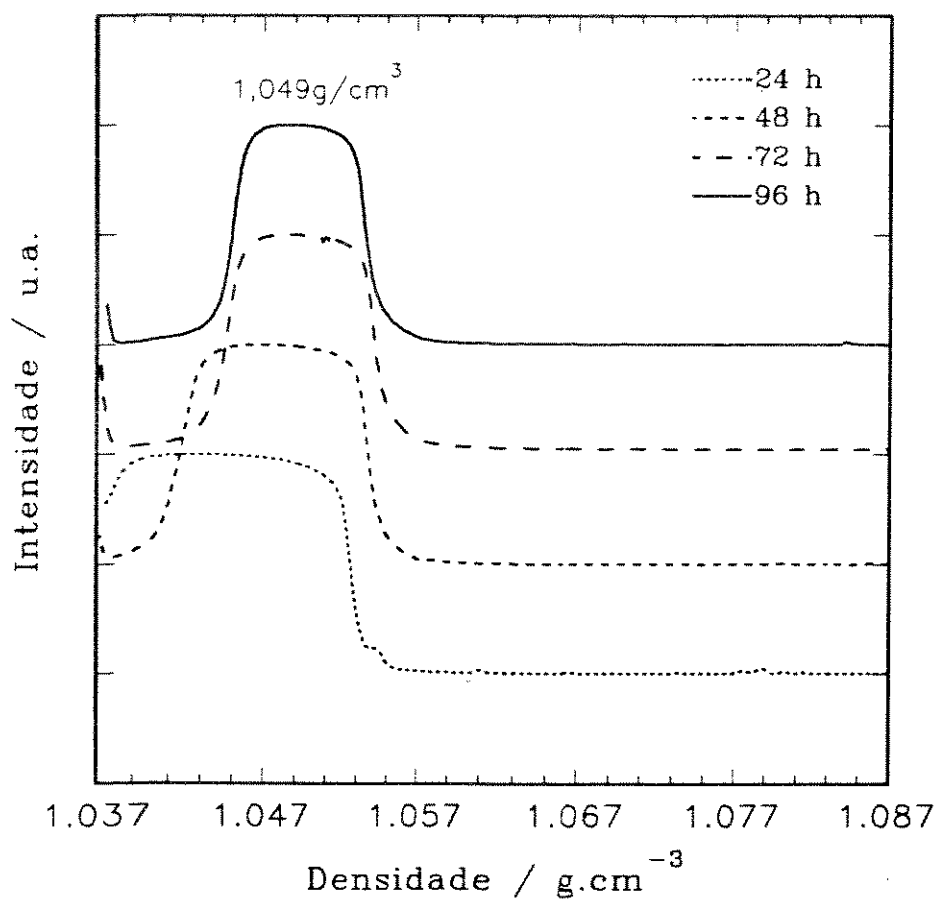


Figura 3: Perfis de migração de látex de poliestireno não-dialisado com alto teor de sólidos. Volume: 100 μ l. Sólidos: 20 %. Meio: aquoso.

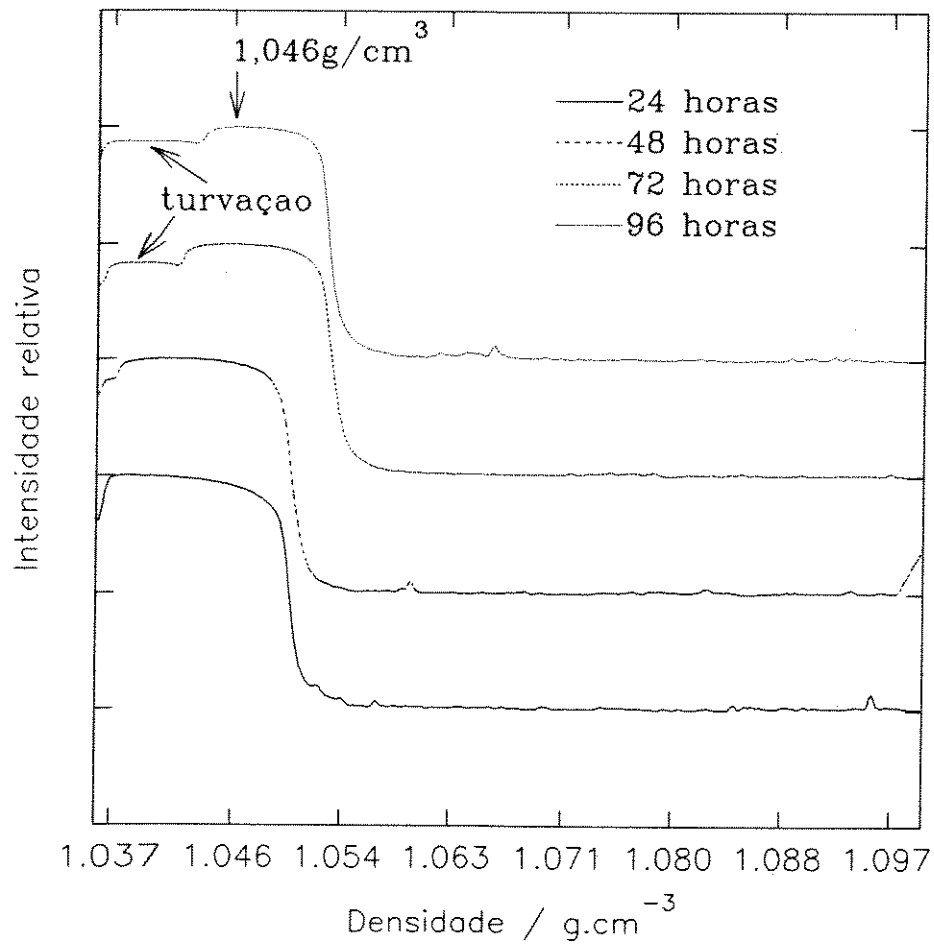


Figura 4: Perfis de migração de látex de poliestireno dialisado com alto teor de sólidos. Volume: 100 µl. Sólidos: 20 %. Meio: aquoso.

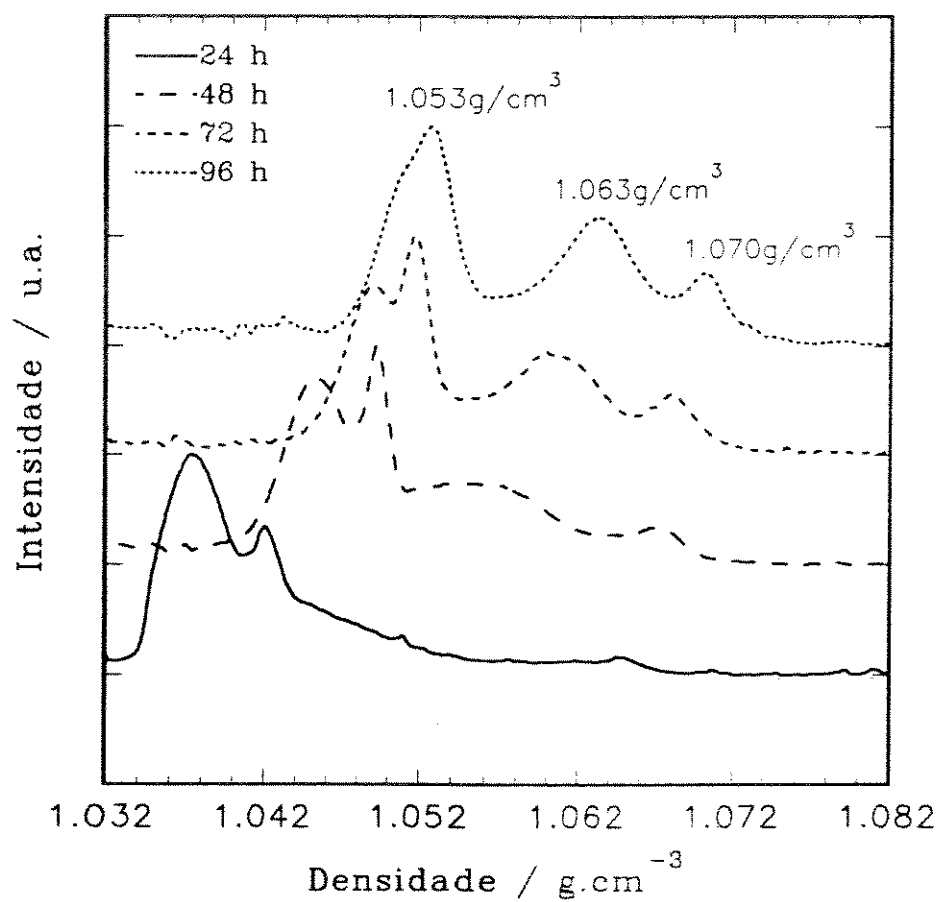


Figura 5: Perfis de migração do látex de poliestireno em 10^{-4} M de NaCl. Volume: 100 μ l. Sólidos: 1 %. Meio: salino.

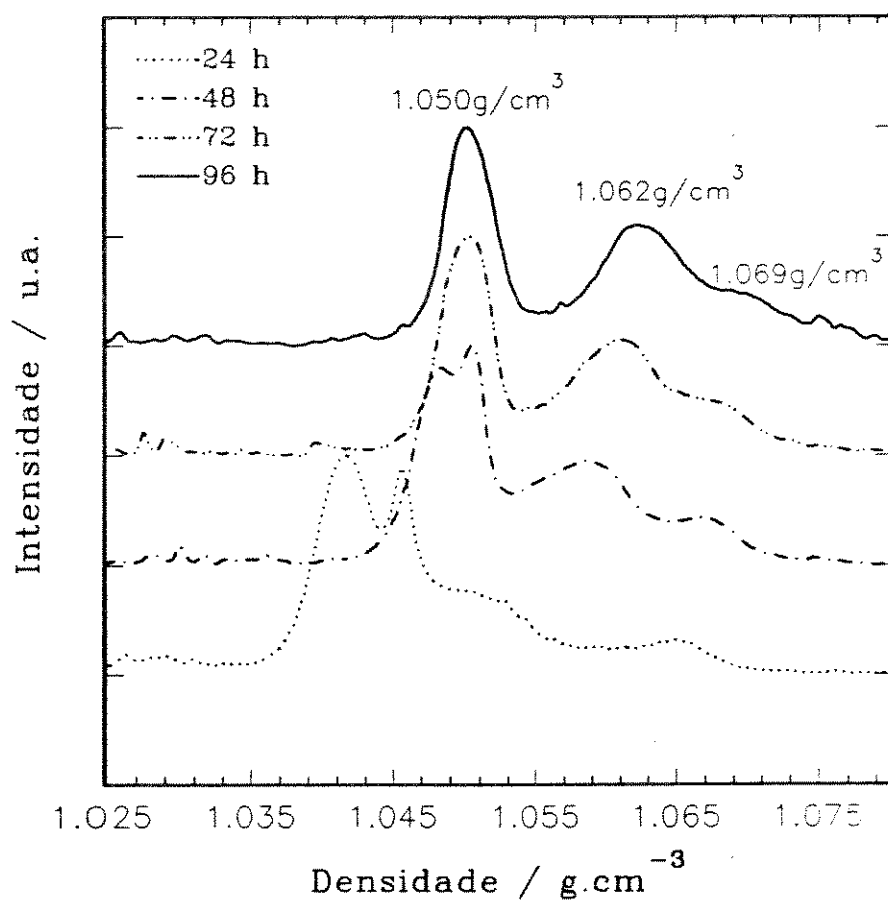


Figura 6: Perfis de migração do látex de poliestireno em 10^{-3} M de NaCl. Volume: 100 μ l. Sólidos: 1 %. Meio: salino.

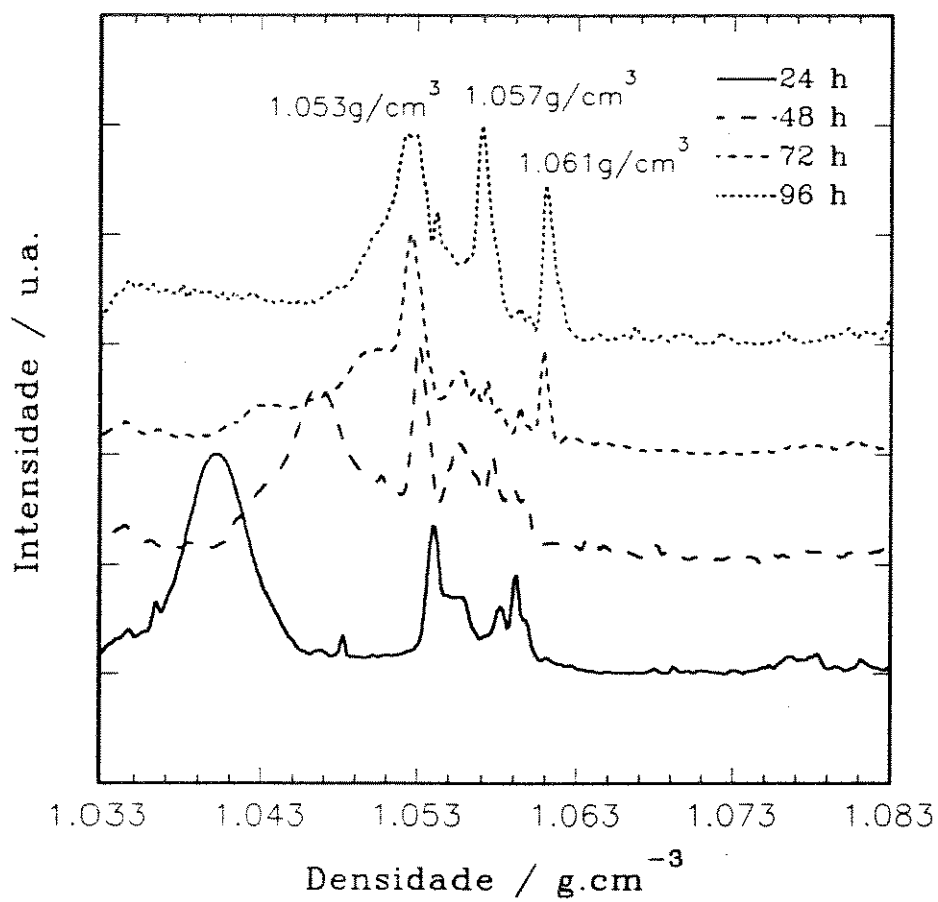


Figura 7: Perfis de migração do látex de poliestireno em 10⁻² M de NaCl. Volume: 100 µl. Sólidos: 1 %. Meio: salino.

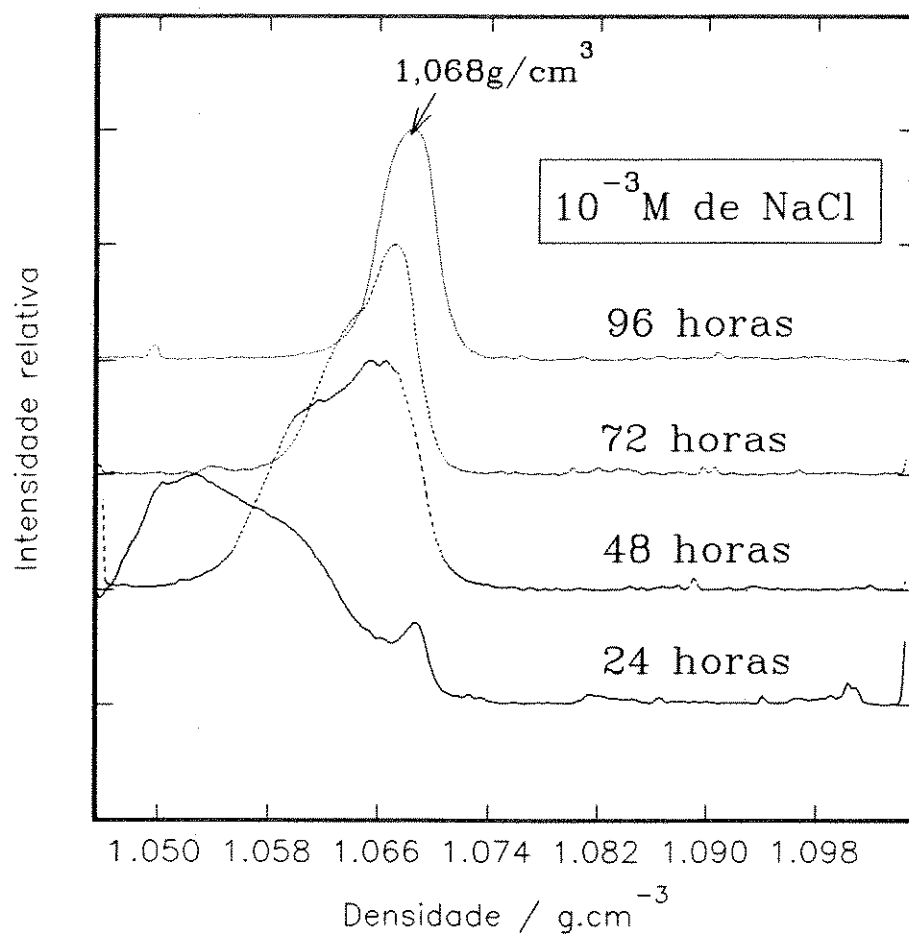


Figura 8: Perfis de migração do látex de poli[estireno-*co*-(ácido acrílico)] em 10⁻³ M de NaCl. Volume: 100 µl. Sólidos: 1 %. Meio: salino.

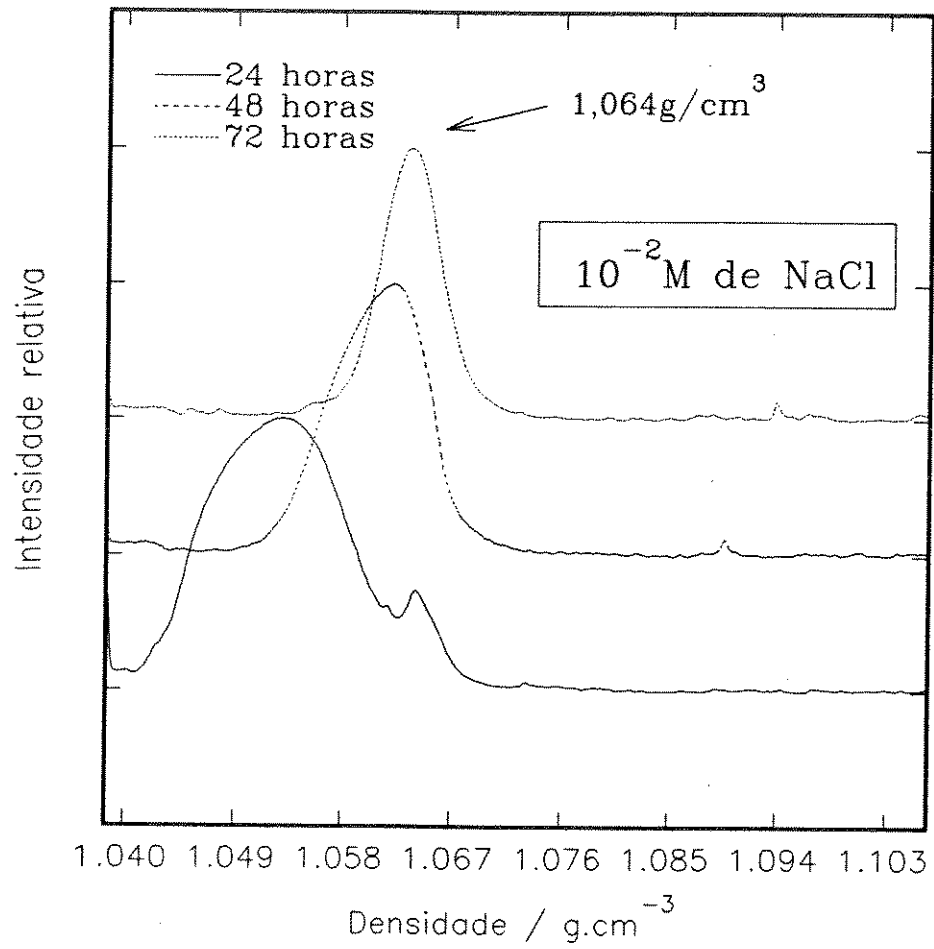


Figura 9: Perfis de migração do látex de poli[estireno-*co*-(ácido acrílico)] em 10⁻² M de NaCl. Volume: 100 µl. Sólidos: 1 %. Meio: salino.

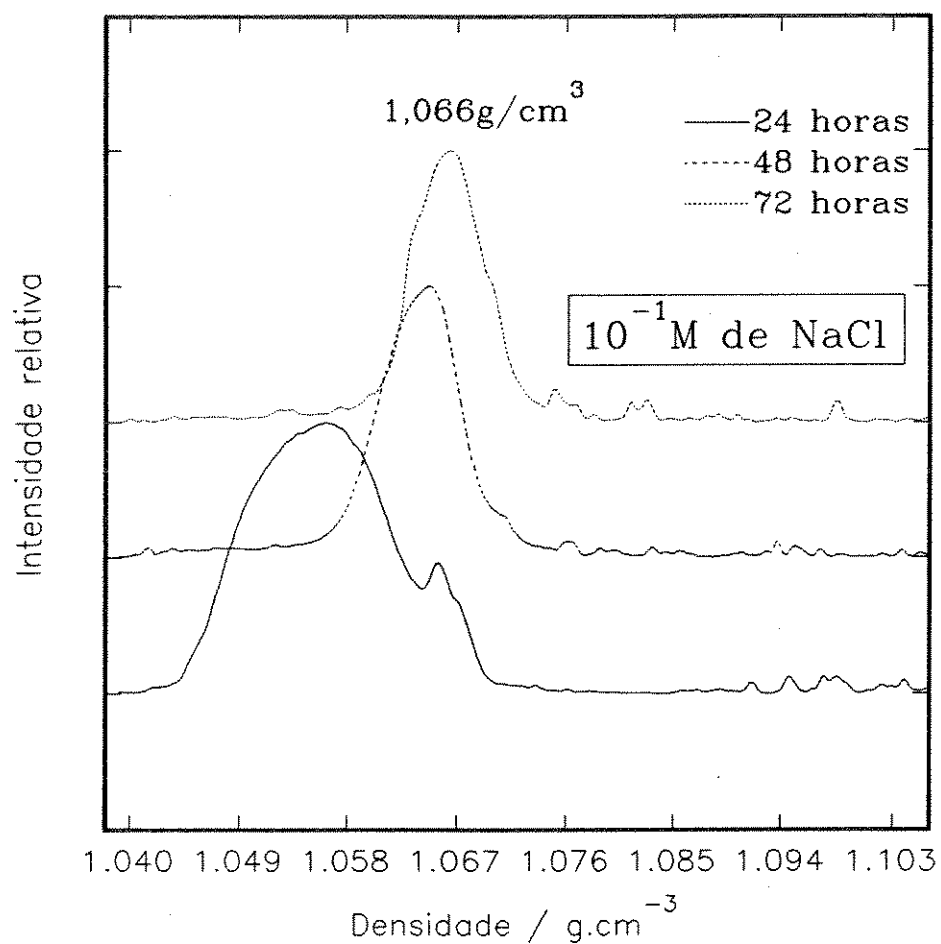


Figura 10: Perfis de migração do látex de poli[estireno-*co*-(ácido acrílico)] em 10⁻¹ M de NaCl. Volume: 100 µl. Sólidos: 1 %. Meio: salino.

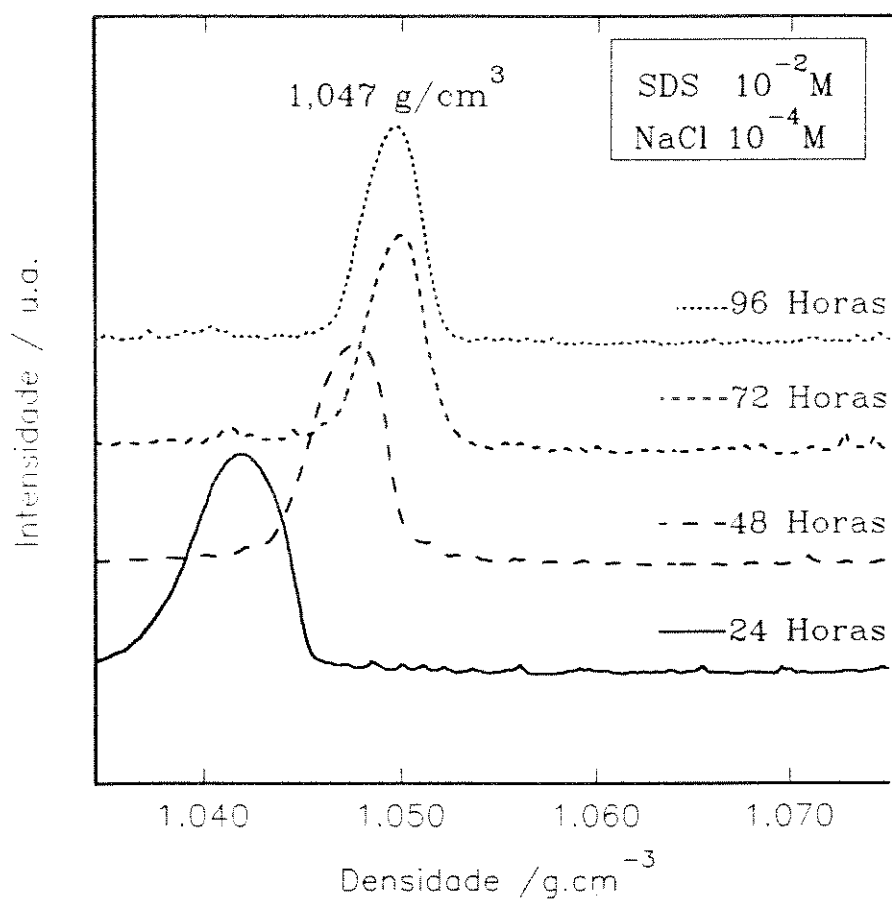


Figura 11: Perfis de migração do látex de poliestireno em 10⁻⁴ M de NaCl e 10⁻² M de SDS. Volume: 100 µl. Sólidos: 1 %. Meio: misto.

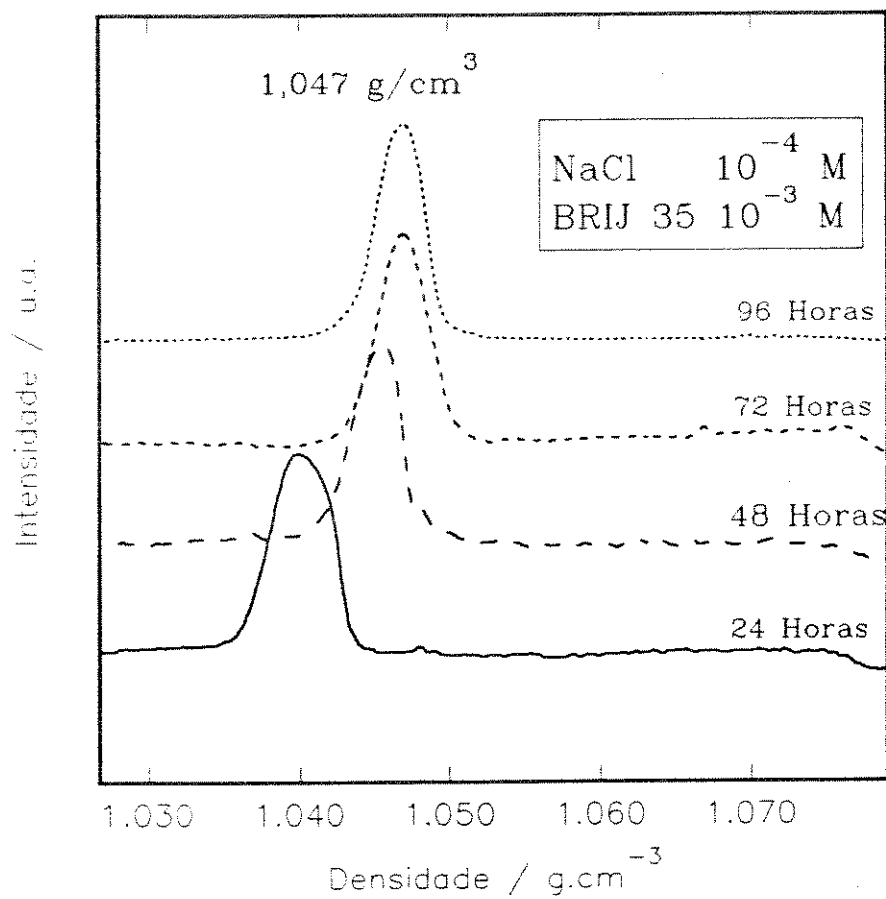


Figura 12: Perfis de migração do látex de poliestireno em 10⁻⁴ M de NaCl e 10⁻³ M de Brij 35. Volume: 100 µl. Sólidos: 1 %. Meio: misto.

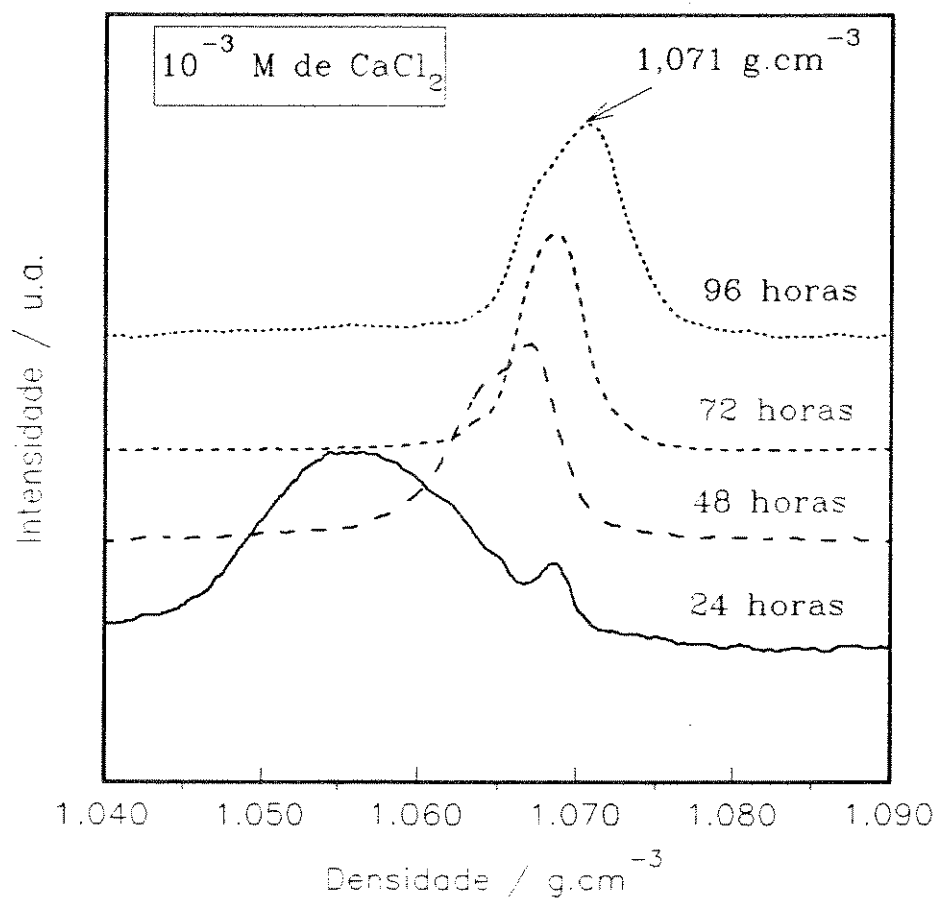


Figura 13: Perfis de migração do látex de poli[estireno-*co*-(ácido acrílico)] em 10⁻³ M de CaCl₂. Volume: 100 µl. Sólidos: 1 %. Meio: salino.

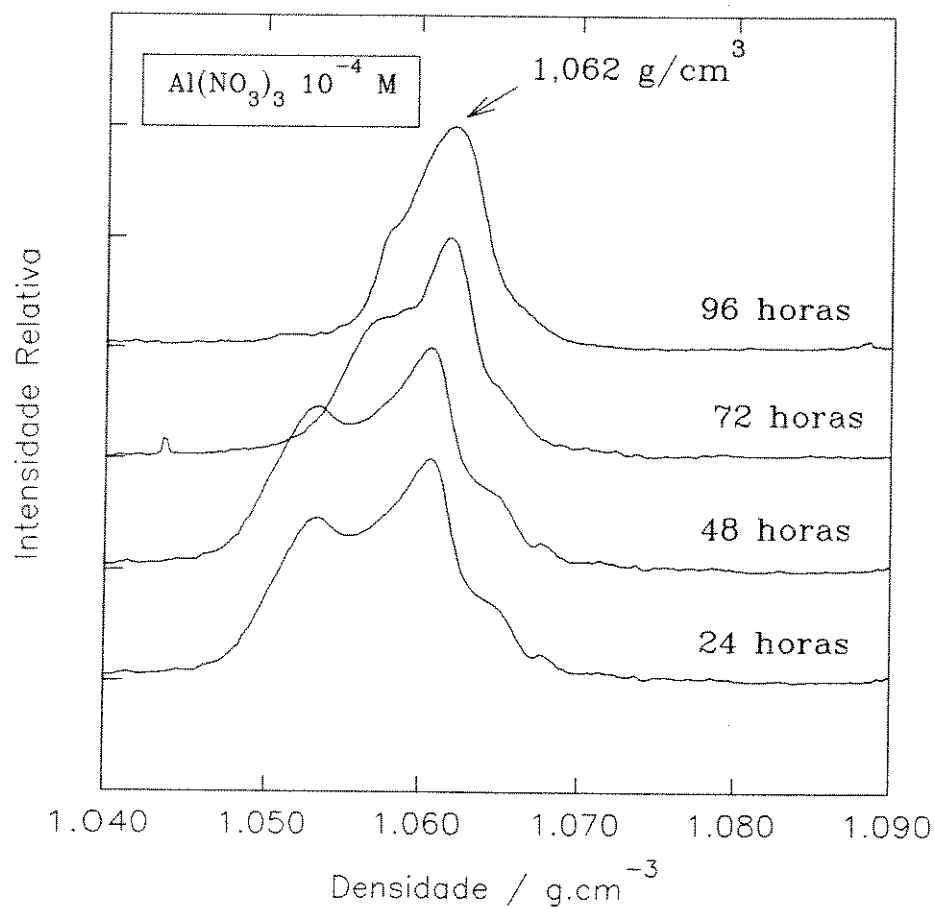


Figura 14: Perfis de migração do látex de poli[estireno-*co*-(ácido acrílico)] em 10^{-4} M de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Volume: 100 μl . Sólidos: 1 %. Meio: salino.

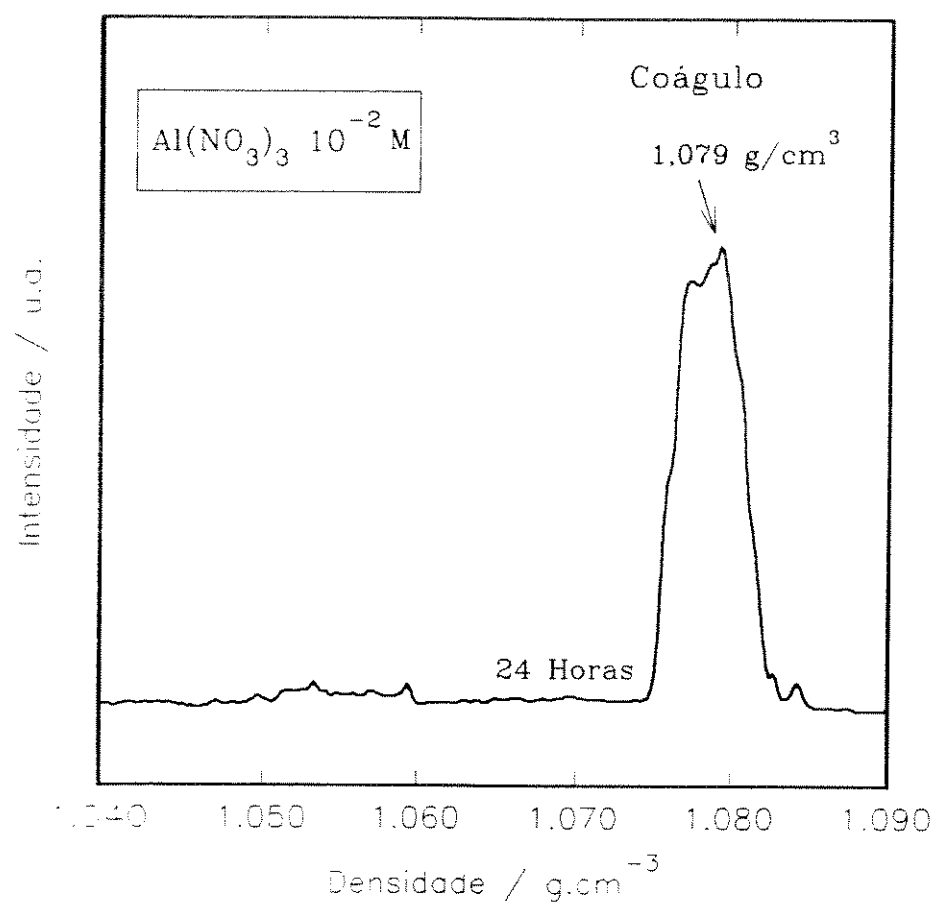


Figura 15: Registro de espalhamento do látex de poli[estireno-*co*-(ácido acrílico)] em 10^{-2} M de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ após 24 horas de centrifugação. Volume: 100 μl . Sólidos: 1 %. Meio: salino.

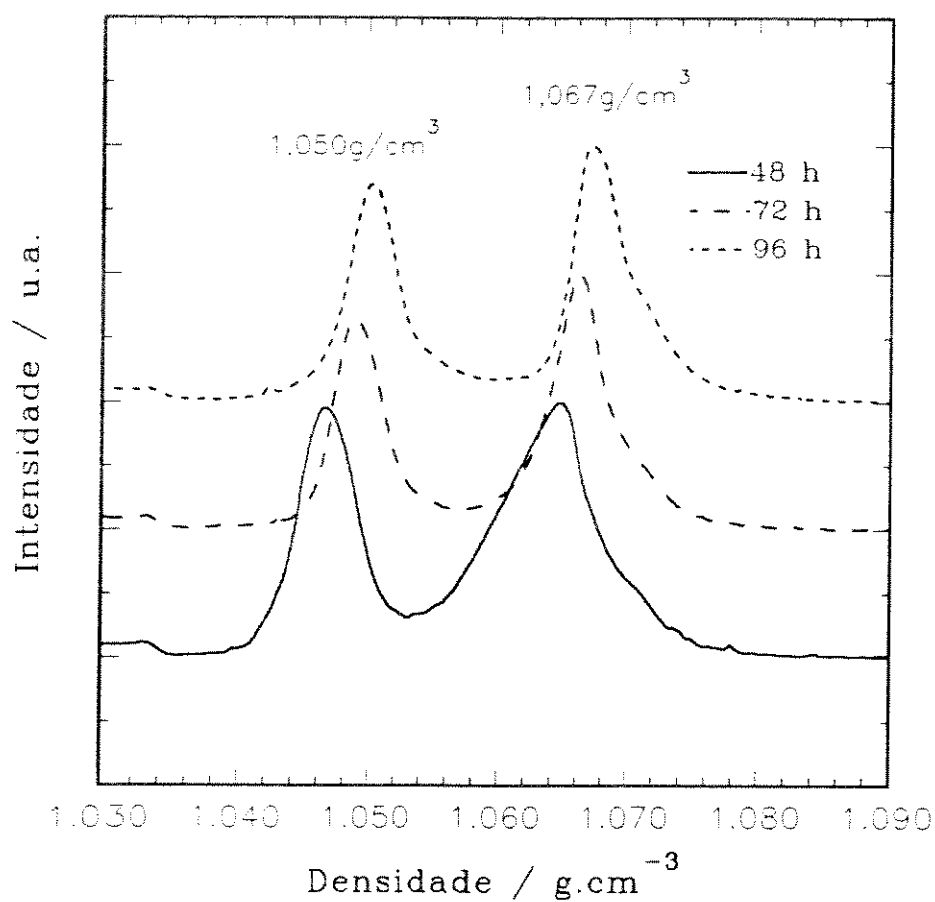


Figura 16: Perfis de migração de uma mistura de látex de poliestireno e poli[estireno-*co*-(ácido acrílico)]. Volume: 100 μl . Sólidos: 1 %. Meio: aquoso.

DISCUSSÃO

Os látex de PSAA e PS, no equilíbrio isopícnico em meio aquoso, apresentaram apenas uma banda. Isto significa que as diferenças de composição química entre partículas do mesmo látex são pequenas. No PSAA, há uma banda que migrou mais rápido para a posição de equilíbrio, e é portanto constituída de unidades cinéticas maiores. A PSD desta banda mostrou um aumento na fração de partículas maiores e menores, quando comparada com a banda que migrou mais lentamente (ver capítulo III). Portanto, as unidades cinéticas maiores devem ser constituídas de associações de partículas. Esta associação de partículas deve provocar uma redução na camada de solvatação no ponto de contato entre as partículas, fazendo com que o volume de um dublete seja, por exemplo, menor que o volume ocupado por duas partículas não-associadas. Portanto, a densidade de dubletes deve ser ligeiramente maior que a das partículas livres. Isto explica o alargamento na banda isopícnica do PSAA, quando comparado ao PS. A formação de dubletes pode ser facilitada pela interações dos grupos carboxilas (pontes de hidrogênios) pertencentes a cadeias de partículas diferentes.

O comportamento do látex de poliestireno com alto teor de sólidos, é consistente com o comportamento reológico discutido no capítulo IV para os látex dialisado e não-dialisado. No látex dialisado, a tensão crítica é decorrente de dois fatores: a grande espessura da dupla camada elétrica ($1/\kappa = 96$ nm) e o alto teor de sólidos (20%), que conjugados produzem contatos repulsivos entre as partículas do látex. Também foi encontrado para o látex dialisado que, quanto menor o teor de sólidos, menor a tensão crítica de cisalhamento. Abaixo de 8% de sólidos, este látex não mais apresenta tensão crítica. O látex não-dialisado tem sua carga superficial blindada pelos eletrólitos ($1/\kappa = 2$ nm) e, por isso, não apresentou tensão crítica de cisalhamento. Buscall e McGowan [12] compararam o comportamento do látex de poliestireno fracamente floculado por sedimentação e cisalhamento e observaram que os coeficientes de fricção e viscosidade têm uma dependência semelhante com a concentração das partículas. Por outro lado, a relação observada nesta tese entre o comportamento reológico e o comportamento em centrifugação em gradiente de densidade do látex não foi ainda descrito na literatura.

A representação clássica de um látex de poliestireno é um sistema de esferas hidrofóbicas estabilizadas por uma dupla camada elétrica proveniente de emulsificadores iônicos ou de grupos sulfatos terminais das moléculas do polímero

[13]. Se o emulsificador é removido ou a espessura da dupla camada é reduzida pela adição de quantidade de apropriada de eletrólitos, haverá agregação deste látex. Neste trabalho verificou-se que o comportamento do látex de poliestireno foi modificado na presença de NaCl (10^{-4} e 10^{-3} M), pois há o aparecimento de bandas com diferentes velocidades de sedimentação e, no equilíbrio isopícnico, bandas com diferentes densidades. Este comportamento pode ser explicado se admitirmos que as partículas são heterogêneas com respeito à composição química superficial. As partículas com menor número de grupos sulfatos na superfície têm menor energia potencial repulsiva e a adição de sal leva esta população de partículas a formar agregados do tipo dubletes, tripletes, quadrupletes, etc. [9,14]. As partículas que formam estes agregados têm menor camada de solvatação e, portanto, maior densidade. Em resumo, houve contração da dupla camada elétrica de todas as partículas de látex, devido ao aumento da força iônica do meio, e consequente agregação da fração de partículas com menor potencial de superfície. A heterogeneidade na carga superficial das partículas ficou evidenciada pela formação de três bandas distintas, no equilíbrio isopícnico, em concentração próxima à concentração de coagulação crítica. A coagulação de todas as partículas ocorre em concentrações superiores a 10^{-2} M.

No látex de PSAA, a heterogeneidade das cargas superficiais sobre as partículas não é tão evidenciada como no poliestireno, pois todas as partículas tem alta carga superficial. O aumento na concentração de eletrólitos, favorece a formação de dubletes, que provocam um alargamento na banda isopícnica. Na banda isopícnica em 10^{-1} M de NaCl, há o aparecimento de ombros, evidenciando melhor a diferença de composição superficial entre as partículas do látex de PSAA.

Em gradientes mistos de eletrólito e surfactante aniônico, há adsorção de surfactante na superfície das partículas, aumentando sua carga superficial e evitando a formação de agregados. Isto explica a proteção exercida pelo SDS sobre as partículas frente ao NaCl, mesmo em concentrações de pré-coagulação.

No caso dos gradientes mistos de eletrólito e surfactante não-iônico, a adsorção na superfície não aumenta a carga superficial das partículas, porém dá uma proteção estérica contra a agregação, evitando também a formação de agregados. A eficácia do Brij 35 e SDS ficou evidenciada pela formação de uma única banda isopícnica em ambos os casos.

A maior estabilidade do látex de PSAA em comparação com o látex de PS frente a coagulação por NaCl é decorrente da proteção estérica exercida pela camada de solvatação deste látex ($\delta_{\text{PSAA}} = 9 \text{ nm}$ e $\delta_{\text{PS}} = 4 \text{ nm}$). O uso de eletrólitos 2:1 e 3:1, que aumentam mais a força iônica do meio, quando comparados com uma mesma concentração de NaCl (1:1), acentuou mais a heterogeneidade da carga superficial, já observada em concentrações de 10^{-1} M de NaCl. O aumento da densidade isopícnica obtida em gradiente salino de CaCl_2 indica que houve uma redução da espessura de camada de solvatação. Este comportamento é consistente com a suposição que as unidades acrílicas do polímero, situadas na superfície das partículas, comportam-se como polielétrólitos que se contraem de acordo com o aumento da força iônica.

CONCLUSÃO

As densidades de flutuação dos látex de poliestireno e poli[estireno-co-(ácido acrílico)] são, respectivamente, $1,050 \text{ g/cm}^3$ e $1,063 \text{ g/cm}^3$.

As forças repulsivas entre as partículas de látex dialisado em altas concentrações puderam ser evidenciadas por centrifugação em gradiente de densidade de modo análogo ao encontrado por reologia.

O látex de poliestireno mostra-se heterogêneo em concentrações salinas inferiores à C.C.C. (10^{-3} e 10^{-4} M). São detectadas três frações de densidades $1,053 \text{ g/cm}^3$, $1,063 \text{ g/cm}^3$ e $1,070 \text{ g/cm}^3$ correspondentes a 65,5%, 28,0% e 6,5% da área total dos densitogramas.

O látex de PSAA mostrou-se estável, frente à agregação por eletrólitos, até mesmo em elevadas concentrações de NaCl.

O látex de poliestireno em meio misto de sal e surfactantes, apresentou uma única banda devido ao efeito de estabilização exercida pelos surfactantes.

O látex de PSAA, frente aos eletrólitos 2:1 e 3:1, mostrou-se heterogêneo em concentrações inferiores à C.C.C., evidenciado pelo aparecimento de ombros na banda isopícnica. Na concentração de 10^{-2} M de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ houve completa coagulação.

A mistura artificial dos látex de PS e PSAA pode ser fracionada por centrifugação em gradiente de densidade, apresentando as mesmas densidades obtidas individualmente.

REFERÊNCIAS

1. A.C. Lavanchy e F. W. Keith Jr., **Centrifugation Separation**. In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, M. Grayson (Ed.), vol. 15, 3ª Ed., John Wiley & Sons, Nova York, 1979.
2. F. W. Keith Jr, **Centrifugation Separation**. In: Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, F. D. Snell e L. S. Ettre (Eds.), vol. 9, John Wiley & Sons, Nova York, 1970.
3. H. Lange, **Rapid density gradient centrifugation of polymer latices**. In: **Emulsions polymers and emulsion polymerization**, D. R. Basset e A. E. Hamielec (eds.), ACS Symposium series número 165, Washington D.C. (1981).
4. D. Rickwood e G.D. Birnie, **Centrifugal separations in molecular and cell biology**, Butterworths, Londres (1978).
5. C.A. Price, **Centrifugation in density gradients**, Academic Press, Nova York (1982).
6. H. Ottewill, **The stability and instability of polymer latices**. In: **Emulsion Polymerisation**, I. Piirma (Ed.), Academic Press Inc., Nova York, 1982.
7. R. K. Genung e H. Hsu, *Interaction of antibody with antigen immobilized on polystyrene latex beads: characterization by density gradient centrifugation*. Analytical Biochemical, **91**, 651-662 (1978).
8. A. A. Winkler-Hechenleitner, M. Célia P. Costa e F. Galembeck, *Osmocentrifugation in density gradients: application to polymer latex separation*. Journal of Applied Polymer Science, **34**, 853-861 (1987).
9. M. C. P. Costa e F. Galembeck, *Polystyrene latex fractionation and particle size determination: the use of density gradients in low-speed centrifuge*. Colloid and Surface, **33**, 175-184 (1988).
10. A. A. Winkler-Hechenleitner e F. Galembeck, *Fractionation of latex-based adhesives and paints by isopycnic centrifugation*. Separation Science and Technology, **25**, 293-308 (1990).
11. M. M. Takayasu e F. Galembeck, *Polystyrene latex coagulation: a study using centrifugation in density gradients*. Journal of Colloid and Interface Science, **155**, 16-22 (1993).

12. R. Buscall e I. J. McGowan, *Sedimentation and viscous flow of a weakly flocculated concentrated dispersion. A comparative study*. Faraday Discuss. Chem. Soc., **76**, 277-290 (1983).
13. C. Cametti, P. Codastefano e P. Tartaglia, *Aggregation kinetics in model colloidal systems: a light scattering study*. Journal of Colloid and Interface Science, **131**, 409-422 (1989).
14. B. N. Barman e J. C. Giddings, *Kinetics and properties of colloidal latex aggregates measured by sedimentation field-flow fractionation*. Langmuir, **8**, 51-58 (1992).

CAPÍTULO VII

CONCLUSÃO GERAL

A presença de uma pequena quantidade de ácido acrílico (<5%) modificou significativamente as propriedades de látex de poliestireno, conferindo maior estabilidade ao PSAA frente à coagulação por eletrólitos, aumentando a densidade e a espessura da camada de solvatação das partículas. Os látex de poliestireno, produzidos segundo a mesma receita, mostraram diferenças na massa molar, mas semelhanças quanto à distribuição de tamanho das partículas.

Os dois tipos de látex apresentam uma heterogeneidade na resposta das partículas a força iônica do meio, que foi detectada por centrifugação em gradiente de densidade. O látex de poliestireno, apesar de sua uniformidade em tamanho, apresentou em meio salino grande heterogeneidade entre as partículas. Na presença de eletrólito produziu uma contração na camada de solvatação das partículas do látex de poliestireno, revelando três tipos de populações de partículas. A adição de surfactante ao meio salino impediu a contração da camada de solvatação das partículas. No látex de PSAA, a contração das partículas devido ao eletrólito 1:1 não foi suficiente para evidenciar a heterogeneidade deste látex, mesmo em concentrações de 0,1 M de NaCl. A heterogeneidade do látex de PSAA ficou evidenciada através da assimetria das bandas isopícnicas, na presença de eletrólitos 2:1 e 3:1 (CaCl_2 e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$). Portanto, a centrifugação em gradiente de densidade permitiu construir uma *impressão digital* dos látex poliestirênicos. Esta impressão digital reflete a composição química do látex e a sua capacidade de resposta a sais e surfactantes, do meio em que se encontra.

CAPÍTULO VIII

APÊNDICES

SUMÁRIO

Apêndice 1: Receitas de preparação de látex por polimerização em emulsão	164
Apêndice 2: Atribuições dos sinais do copolímero estireno-ácido acrílico.....	169
Apêndice 3: Cálculo de $\langle R \rangle$ e HW a partir dos difratogramas de raios-X.....	171
Apêndice 4: Cálculo da espessura da camada de solvatação de partículas de látex....	173

Receitas de preparação de látex por polimerização em emulsão

Vários são os métodos e receitas que aparecem na literatura sobre látex, dependendo da sua finalidade. As precauções normalmente tomadas são as seguintes:

1. Quando a finalidade é estudar a cinética de polimerização em emulsão, é imprescindível o trabalho prévio de purificação do monômero, para remover o inibidor. Nos demais casos, é sempre usado produto comercial.
2. Nos casos de preparação de partículas que sirvam de modelos para sistemas coloidais, não se utiliza emulsionantes. A estabilização das partículas apenas pelos grupos superficiais do iniciador só é viável se o látex formado for diluído, isto é, tiver baixo teor de sólidos. Nestes casos, o uso do látex restringe-se ao âmbito acadêmico, pois látex diluídos têm pouco interesse em aplicações comerciais.
3. Quando o interesse é obter partículas grandes e monodispersas, a síntese é feita em duas etapas: inicialmente forma-se as partículas pequenas (< 100 nm) e a seguir estas partículas são usadas como sementes, para formação de partículas coloidais maiores.

A maioria dos trabalhos que utilizam a síntese por polimerização em emulsão usam receitas próprias ou adaptação de outras receitas da literatura. As receitas citadas na literatura consultada são as seguintes:

1. Kotera *et al.*, *Kolloid Z. Z. Polymer*, **239**, 677 (1970)
2. Furusaka *et al.*, *Kolloid Z. Z. Polymer*, **250**, 908 (1972)
3. Harada *et al.*, *J. Appl. Polymer Sci.*, **16**, 811 (1972)
4. Goodwin *et al.*, *Br. Polymer J.*, **5**, 347 (1973)
5. Goodwin *et al.*, *Colloid & Polymer Sci.*, **252**, 464 (1974)
6. Juang e Krieger, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2089 (1976)
7. Chung-Li *et al.*, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **60**, 173 (1976)
8. Homola e James, *J. Colloid Interface Sci.*, **59**, 123 (1977)
9. Goodwin *et al.*, *Colloid & Polymer Sci.*, **257**, 61 (1979)
10. Hearn *et al.*, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **14**, 173 (1981)

-
11. Goodwin *et al.*, Adv. Colloid Interface Sci., **17**, 185 (1982)
 12. Harding e Healy, J. Colloid Interface Sci., **89**, 185 (1982)
 13. Midmore *et al.*, J. Colloid Interface Sci, **120**, 210 (1987)

Os equipamentos básicos das polimerizações são geralmente os mesmos, pois o processo precisa sempre de agitação, aquecimento, termostatização, meio reacional livre de oxigênio e possibilidade de adição e retirada de material durante a reação. A escala de produção de laboratório não excede 1 litro, sendo comum o uso de reatores de 500 ml. A receita e o tempo de polimerização variam muito. Alguns exemplos de polimerização são citados a seguir.

Evanson e Urban [J. Appl. Polym. Sci., **42**, 2287-2296 (1991)] copolimerizaram ácido metacrílico e acrilato de etila em emulsão num processo semi-contínuo, em um vaso reacional de quatro bocas, equipado com agitador mecânico, funil de adição, termômetro, condensador e tubo para entrada de nitrogênio. A receita utilizada foi a seguinte:

água deionizada	53,4 %
acrilato de etila	42,1 %
ácido metacrílico	1,9 %
diocilsulfosuccinato de sódio	2,3 %
persulfato de amônio	0,3 %

Os monômeros foram misturados e colocados no funil de adição. O vaso de reação foi purgado por 20 minutos com nitrogênio e, então, foram adicionados toda a água, o emulsionante e o iniciador, agitados por 5 minutos. Iniciou-se o aquecimento. Quando a temperatura atingiu 40 °C, 20 % da mistura de monômeros foi então lentamente adicionada com agitação, durante 5 minutos. Depois, a temperatura foi aumentada até 70 °C e mantida constante até que uma emulsão branco-leitosa foi observada. A seguir foi feita adição de monômeros, por um período de 3 horas. A temperatura foi aumentada então para 85 °C e mantida por mais 3 horas, ou até que nenhum cheiro de monômero fosse detectado. O produto final continha 46 % de sólidos.

Barry *et al.* [Aust. J. Chem., 44, 1133-1137 (1991)] fizeram a polimerização em emulsão de estireno a 50 °C, usando os seguintes reagentes:

Monômero	6,56 g
água	123,0 g
K ₂ S ₂ O ₈	10 ⁻³ M
oleato de potássio	5x10 ⁻² M

Show-An e Song-Tai Lee [Polymer, 33,1437-144 (1992)] obtiveram látex num frasco de 4 bocas de 500 ml, purgando continuamente com nitrogênio. O reator foi equipado com um misturador de Teflon, condensador e com um septo de borracha sobre uma boca para retirada de amostras (*sementes*). A velocidade de agitação foi 200 ± 20 rev./min. Eles adicionaram estireno e traços de isopreno as partículas de látex previamente formadas e agitaram a mistura a 0 °C por 24 horas; depois, aqueceram a 70 °C e adicionaram o iniciador.

Goodwin *et al.* [Colloid & Polymer, 257, 61-69 (1979)] citam uma preparação de látex de poliestireno catiônico na qual se utilizou 620 ml de água, 73 g de estireno e iniciador. A reação durou 24 horas. A carga positiva do látex foi conferida pelo iniciador (azo-composto). Houve formação de coágulo que ficou aderido às palhetas do agitador e ao vaso de reação.

Nomura *et al.* [J. Polym. Sci. Polym. Chem., 29, 987-994 (1991)] no estudo do comportamento cinético de polimerização em emulsão iniciada por 2,2'-azoisobutironitrila (AIBN), descreveram a preparação de látex de poliestireno: o vaso de reação foi carregado com a quantidade desejada de estireno, SDS e água. Uma parte do monômero foi reservada para dissolver o iniciador e foi armazenada no funil de adição. Todo experimento foi conduzido a 50 °C. A velocidade de agitação foi 400 rpm.

Zimehl *et al.* [Colloids & Polymer Science, 268, 924-933 (1990)] descreveram a preparação de 4 diferentes tipos de látex de poliestireno:

Tipo 1: As partículas foram preparadas por polimerização em emulsão livre de emulsificador, de estireno na presença de persulfato de potássio (KPS). Após colocar 25 ml de estireno em 180 ml de água, a mistura é aquecida a 100 °C. A

quantidade desejada de KPS foi adicionada, em solução aquosa. O volume total da água foi de 225 ml. A temperatura foi mantida a 100 °C por 6 horas; a mistura foi resfriada e filtrada em lã de vidro e em papel de filtro.

Tipo 2: Os látex de poliestireno foram formados de emulsões de estireno estabilizadas por dodecil sulfato de sódio com e sem iniciador. Os látex foram preparados a 100 °C com 25 ml de estireno e 0,1 a 2,0 g de SDS, em 225 ml de água. Estas dispersões não foram dialisadas, porque a diálise reduz fortemente a estabilidade do látex.

Tipo 3: Látex de copolímero de estireno e estireno sulfonato de potássio (KSS) foram preparados misturando-se emulsão de 25 ml de estireno em 180 ml de água, com KSS dissolvida em água e aquecida a 100 °C. A solução de KPS em água foi adicionada alguns minutos depois. O volume total da água foi de 225 ml. Após 1 a 2 minutos, um azul opalescente foi observado. O período de polimerização foi de 1 a 6 horas.

Tipo 4: As partículas de látex foram preparadas na presença de comonômero betaínico. Após a adição 200 ml de água bidestilada, o sistema foi aquecido a 100 °C, adicionando-se 25 ml de estireno, a solução de SPP e, alguns minutos depois, a solução persulfato de potássio em água. O período de reação foi de 6 horas.

Goodwin *et al.* [Colloid & Polymer Sci., 252, 464- 471 (1974)] relatam uma preparação de látex monodisperso de poliestireno sem uso de surfactantes, na qual se utilizou 670 ml de água, 73 g de estireno e persulfato de potássio como iniciador. O látex foi filtrado em lã de vidro para remover o coágulo formado.

Sakota e Okaya [J. Appl. Polymer Sci., 20, 3265 (1976)] prepararam látex a 70 °C em um recipiente de vidro equipado com agitador. A quantidade prescrita de água, SDS, bicarbonato de sódio e monômeros foram colocadas no reator, aquecidas e mantidas na temperatura de polimerização. A quantidade prescrita de KPS dissolvida em água foi, então, introduzida. A receita de polimerização foi a seguinte:

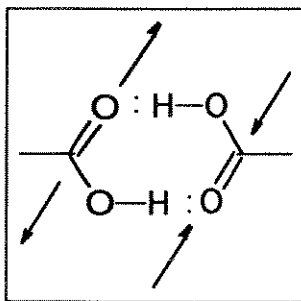
ingredientes	quantidade (g)
água	100
estireno	90,9
ácido acrílico	variável (0,5 - 5)
NaHCO ₃	variável (0 - 5,83)
SDS	0,05
KPS	1,32

Os procedimentos usados em nosso trabalho, para a preparação dos látex de poliestireno e poli[estireno-co-(ácido acrílico)], foram descritos no capítulo II. Em ambas receitas, foram utilizados dois surfactantes: um aniônico e um não-iônico; como iniciador se usou persulfatos. A adição de monômeros, no decorrer da reação, foi por meio de bomba peristáltica. No caso do PSAA, o iniciador também foi adicionado, continuamente, com bomba peristáltica.

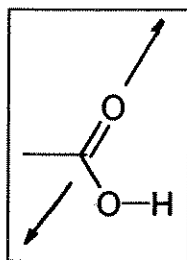
Atribuições dos sinais do copolímero estireno-ácido acrílico

As atribuições dos sinais do PSAA foram obtidas do artigo: R.A. Nyquist, A. E. Platt e D. B. Priddy, *Infrared studies of styrene-acrylic acid and styrene-acrylamide copolymers at variable temperature*. Applied Spectroscopy, 36 (4), 417- 420 (1982).

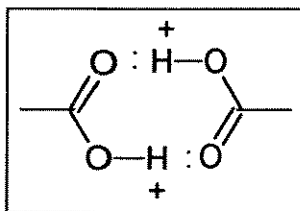
~ 1700 cm^{-1} : modo normal envolvendo o estiramento $(\text{CO})_2$ fora de fase de unidades dímeras de ácido acrílico ligadas por pontes de hidrogênio:



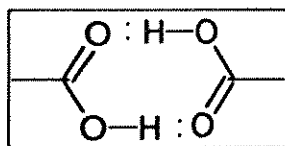
~ 1742 cm^{-1} : estiramento de $\text{C}=\text{O}$ de unidades de ácido acrílico nas quais o grupo carbonila não é ligado por pontes de hidrogênio.



~ 940 cm^{-1} : atribuído principalmente ao modo normal de deformação $(\text{H})_2$ em fase fora do plano, em dímeros do ácido carboxílico.

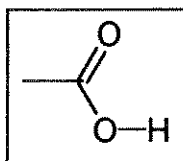


~ 2650 cm^{-1} : as unidades dímeras de ácidos carboxílicos ligados por pontes de hidrogênio exibem uma banda de absorção larga, estendendo-se sobre a região de 2100 a 3400 cm^{-1} , com um máximo próximo de ~ 2650 cm^{-1} .



A banda larga corresponde ao estiramento (O-H)₂ em ressonância Fermi com combinações e/ou sobretons de frequências fundamentais mais baixas.

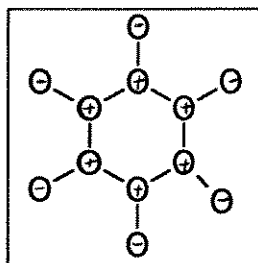
~ 3520 cm⁻¹: grupos ácidos carboxílicos, não-associados.



~ 3460 cm⁻¹: a banda é atribuída a unidades de ácido carboxílico que estão intermolecularmente ligados por pontes de hidrogênio ao sistema π do grupo fenila no copolímero.

~ 1600 cm⁻¹: modo de deformação angular - estiramento no plano, para o grupo fenila.

~ 752 cm⁻¹: deformação em fase, fora do plano, do hidrogênio do grupo fenila.



Cálculo de $\langle R \rangle$ e HW a partir dos difratogramas de raios-X

Os parâmetros d , e e f apresentados na tabela 9, correspondentes a lorentziana : $I(x) = d / \{1 + [(x-e)/f]^2\}$, são utilizados para a determinação dos valores de $\langle R \rangle$ e HW mostrados na tabela 10.

O máximo da função lorentziana d , ocorre em $x = 2\theta = e$ (figura 1); portanto, o valor de θ usado no cálculo de $\langle R \rangle$ é $e/2$. Usando o valor obtido para o PS01 mostrado na tabela 9, temos: $\langle R \rangle = 5 \times 1,5418 / 8 \times \sin(9,55^\circ) = 5,81 \text{ \AA}$.

O erro associado a determinação de $\langle R \rangle$ é dado por

$$\Delta \langle R \rangle = (\langle R \rangle / \text{tg}(\theta)) \times \Delta \theta,$$

onde $\Delta \theta$ é a resolução do difratômetro em radianos. Tomando $\Delta \theta = 0,25^\circ$ temos, para o exemplo anterior, $\Delta \langle R \rangle = (5,81 / \text{tg}(9,55)) \times 0,25^\circ \times \pi / 180^\circ = 0,15 \text{ \AA}$.

Os valores de θ correspondentes à meia altura são obtidos conhecendo-se o valor de f , pois $2\theta_{d/2} = 2\theta_d \pm f$. O valor de HW é obtido pela diferença entre as distâncias de Bragg correspondentes a estes ângulos. Para o exemplo anterior temos $f = 4,09$; portanto $\theta_1 = 11,59^\circ$ e $\theta_2 = 7,51^\circ$. As distâncias de Bragg para estes ângulos são, respectivamente, $3,84 \text{ \AA}$ e $5,90 \text{ \AA}$, portanto $\text{HW} = 2,06 \text{ \AA}$.

O erro associado a determinação de d é dado por

$$\Delta d = (d / \text{tg}(\theta)) \times \Delta \theta,$$

tomando $\Delta \theta = 0,25^\circ$ temos para o exemplo anterior:

$$\Delta d_1 = (3,84 / \text{tg}(11,59)) \times 0,25^\circ \times \pi / 180^\circ = 0,08 \text{ \AA}.$$

$$\Delta d_2 = (5,90 / \text{tg}(7,51)) \times 0,25^\circ \times \pi / 180^\circ = 0,20 \text{ \AA}.$$

Como a determinação de HW é dada por $d_1 - d_2$ o erro será dado pelo maior valor $0,20 \text{ \AA}$, com boa aproximação.

A precisão na medida do ângulo, considerando apenas o goniômetro é $\Delta \theta = 0,05^\circ$, portanto os valores dos erros ficam 5 vezes menores que os calculados acima. Em média correspondem a $0,03 \text{ \AA}$ para $\langle R \rangle$ e $0,04 \text{ \AA}$ para HW.

Os valores encontrados por Halasa *et al.** para o desvio padrão de repetidas análises de borracha natural à temperatura ambiente foi de $0,02 \text{ \AA}$ para $\langle R \rangle$ e $0,04 \text{ \AA}$ para HW.

* Trabalho citado no capítulo III: Journal of Applied Polymer Science, **43**, 183-190 (1991)

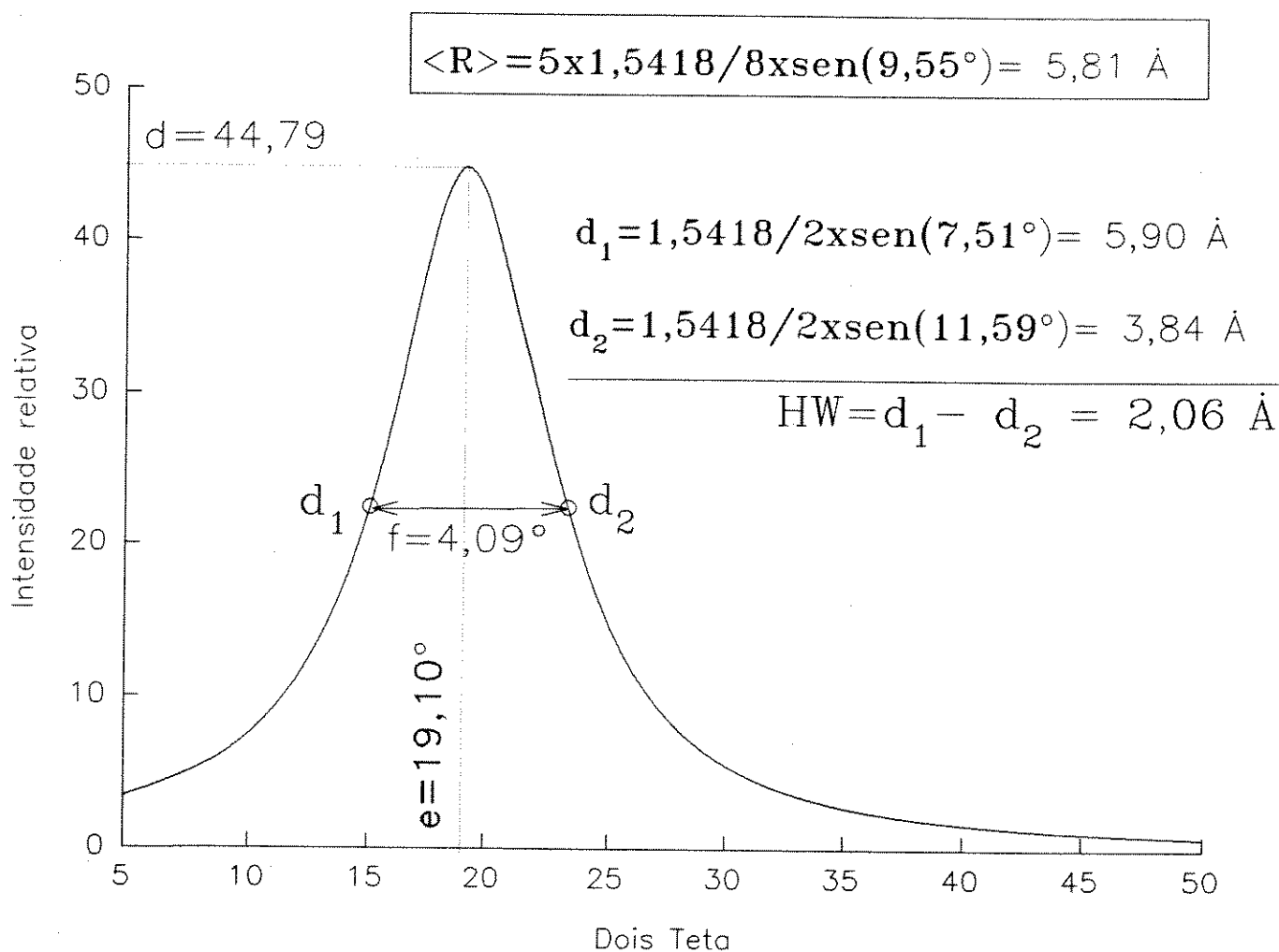


Figura 1: Curva lorentziana obtida na deconvolução do difratograma de raios-X do látex de poliestireno dialisado e seco (PS01)

Cálculo da espessura da camada de solvatação de partículas de látex

O volume efetivo (V_{ef}) ocupado por uma partícula de polímero numa dispersão aquosa é dado pela soma dos volumes da partícula do polímero e da camada de água que com a partícula forma uma unidade cinética:

$$V_{ef} = \frac{4}{3} \pi (r + \delta)^3$$

A densidade obtida em experimentos isopícnicos (ρ_{iso}) é a razão entre a massa da partícula solvatada (polímero + camada de solvatação) e o volume efetivo:

$$\rho_{iso} = \frac{M_p + M_{H_2O}}{V_{ef}}$$

Substituindo a massa do polímero (M_p) pelo produto do volume do polímero (V_p) pela densidade do polímero sólido (ρ_p), temos:

$$\rho_{iso} = \frac{V_p \cdot \rho_p + (V_{ef} - V_p) \cdot \rho_{H_2O}}{V_{ef}}$$

Agrupando os termos de volume, temos:

$$V_{ef} \cdot (\rho_{iso} - \rho_{H_2O}) = V_p \cdot (\rho_p - \rho_{H_2O})$$

Substituindo os volumes e reorganizando a expressão, temos:

$$\frac{V_{ef}}{V_p} = \frac{r + \delta}{r} = \left(\frac{\rho_p - \rho_{H_2O}}{\rho_{iso} - \rho_{H_2O}} \right)^{1/3}$$

Isolando δ , temos:

$$\delta = \left[\left(\frac{\rho_p - \rho_{H_2O}}{\rho_{iso} - \rho_{H_2O}} \right)^{1/3} - 1 \right] . r$$

A equação acima foi utilizada nesta tese para determinação da espessura da camada de solvatação.

Boger *et al.** calcularam a espessura da camada de solvatação a partir do volume específico (q) definido como:

$$q = \frac{V_{ef}}{M_p}$$

A equação obtida foi

$$\delta = \left[(q \cdot \rho_p)^{1/3} - 1 \right] . r$$

O cálculo da espessura da camada de solvatação usado nesta tese é mais adequado que o de Boger *et al.*, pois considera a massa e o volume da camada de solvatação (ρ_{iso}) e não apenas o seu volume (q).

* Trabalho citado no capítulo III: *Journal of Colloid and Interface Science*, **150**, 84-96 (1992)