



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

ZIARAT SHAH

EFEITO DE TENSOATIVOS NA POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO

**TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM CIÊNCIAS.**

ORIENTADOR: PROF. DR. FERNANDO GALEMBECK

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA
POR ZIARAT SHAH, E ORIENTADA PELO PROF.DR. FERNANDO GALEMBECK.**

Assinatura do Orientador

CAMPINAS, 2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS - CRB8/8144 - BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

Shah, Ziarat (1978-).

Sh13e Efeito de tensoativos na polimerização em emulsão / Ziarat Shah. – Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Fernando Galembeck.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Polimerização em emulsão. 2. Látexes.
3. Tensoativos. I. Galembeck, Fernando. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Effect of surfactants on emulsion polymerization

Palavras-chave em inglês:

Emulsion polymerization

Latexes

Surfactants

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora:

Fernando Galembeck [Orientador]

André Luiz Herzog Cardoso

Aldo José Gorgatti Zarin

Edvaldo Sabadini

Maria do Carmo Gonçalves

Data de defesa: 21/03/2012

Programa de pós-graduação: Química

Dedico este trabalho a todos os meus professores, meu
pai Khan Shah e Irmão Aziz Ullah Khan

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer a **DEUS** Todo-Poderoso, que vem me guiando ao longo da minha caminhada.

Ao Prof. **Fernando Galembeck**, pela motivação, pela valiosa orientação, pela experiência que podemos compartilhar e por sua paciência.

À **Maria**, gostaria de dizer que não encontrei palavras como agradecimento, mas gostaria de dizer que a Maria é a Maria, além de agradecer por tudo que me ensinou nos microscópios de força atômica e com relação às sínteses, tornar tudo que estava difícil muito mais fácil.

Ao Carlos Leite pela a discussão sobre a microscopia eletrônica de transmissão e ao Daniel Razzo pela discussão sobre SEM.

À: Ana, Fernanda, Douglas, Izabel, Gabriela e ao Miguel da CPG, pela grande ajuda nos pequenos problemas do dia-a-dia.

Aos técnicos do IQ Fabiana e Marcia.

Aos amigos do grupo e fora do grupo: Melissa, Elisângela, Leonardo, Yara, Cristiane A.S, Kelly, Lucimara, Leandra, Telma, Camila e Rubia, Cristerson pela amizade e pelas sugestões sobre o trabalho. Em especial ao Gabriel Curti pela ajuda na tradução, assim como: ao Fábio. B, à Juliana, ao T. Burgo, à Surraya Manzoor, à Almas Taj, à Carolina, à Letícia, ao Abdur Rahim e ao Abdul Majeed.

A todos os meus professores, em especial, aos professores: Surraya (Escola primário), Yar Mohammad (Escola), Shakil, Usman (colégio) Imdad Ullah, Ihsan Ullah (Universidade).

Aos amigos do meu país (Paquistão): Rasool Khan, Shabir Ahmad, M. Imran, Sajjad Afridi, Fazal W, Amir, Nouman A, W.Ullah, Hamayun K, Sayyar K. Zulqarnain, Umer N, H. Mehsood, Gull Rehan, Fozia,

Às minhas **mães** (**Móre**) pelo amor, e aos meus **irmãos** M. Khan, Mehrab Khan, **S. Ullah**, **Aziz. U. Khan**, A. Khan, Nasir K, Shahwali.K e Shahnawaz K), pelos conselhos e pelo apoio constante, não podendo deixar de mencionar meus filhos, sobrinhos e neto sobrinhos.

À **TWAS** e ao **CNPq**, pela bolsa de doutorado

Curriculum Vitae

Dados Pessoais

Ziarat Shah

Paquistão, nascido em Peshawar em 06/06/1978

Endereço residencial: Rua Samndo Garhi Bashir Abad, AV. Pajjagi, Casa de Wapda, Peshawar.

E-mail: ziaratshaha@yahoo.com/

Formação Acadêmica

- ❖ Agosto 1999, B.Sc. (Química, Biologia) GDC Pabbi Universidade de Peshawar
- ❖ Setembro 2001: Mestrado. (Química inorgânica). Institute of Chemical Sciences Universidade de Peshawar
- ❖ 2001–2002/06: M.phil. (Química inorgânica). Institute of Chemical Sciences Universidade de Peshawar.
- ❖ Dissertação: Effect of different irradiation doses and packing on the nutrients and shelf life of palm dates.
- ❖ Orientação: Imdad Ullah Muhammadzai e co-orientador Ihsan Ullah.

Experiência Profissional

- ❖ 05–12-2005 - 20-04-200: Químico em Premier Formica industries Ltd.

Produção bibliográfica

1. Imdad Ullah Mohammadzai, Ziarat Shah, Ihsan Ullah Ihsan, Hisbullah Khan, Hamayun Khan and Haroon Rashid. Effect of gamma irradiation, packing and storage on the nutrients and shelf life of palm dates. *Journal of Food Processing and Preservation* 34 (2010) 622–638.
2. Imdad Ullah Mohammadzai, Ziarat Shah, and Hamayun Khan. Elemental composition of Date Palm (*Phoenix dactylifera L.*) Using energy dispersive X-rays spectrometry. *Pak.J.Sci.Ind.res.Ser. A: Phys.sci.* 54, (2011),149-151.
3. Shabir Ahmad, Syeda Sarah Gilani, Samia Khan, Riaz Ullah, Ziarat Shah, Naeem Khan, Freena Kanwal, Sajid Hussain, Farhat Ullah. Determination of minerals and toxic heavy elements in different brands of black tea of Pakistan. *African Journal of pharmacy and pharmacology*. Submetido (revisão)
4. Shabir Ahmad, Mohammad Irfan, Naheed Riaz, Riaz Ullah, Ziarat Shah, Zia Muhammad, Iqbial Hussain, Izhar Ulhaq Ali Shah. Royleanum: A new phytotoxic Neo-Cnarodane diterpenoid from Teucrium-Royleanum. *Journal of natural product communications*. Submetido (revisão)

Participação em congressos:

Seis participações em congressos nacionais e internacionais.

Resumo

Neste trabalho foram sintetizados látexes do poli[estireno-co-(acrilato de butila)-co-(ácido acrílico)], com a mesma composição monomérica, sob as mesmas condições experimentais, mas utilizando diferentes tensoativos. Foram utilizados tensoativos não-iônicos, derivados etoxilados (EO) do nonilfenol (NP), álcool laurílico e do álcool oléico, apresentando números de grupos EO por molécula igual a: 4 e 100, 23 e 20, respectivamente. Foi também empregado o tensoativo aniônico, dodecilsulfato de sódio (SDS). Os polímeros foram sintetizados através do método da pré-emulsão, a 75°C, sob atmosfera de nitrogênio e usando persulfato de sódio, como iniciador. Os látexes obtidos foram caracterizados através das seguintes técnicas: espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia por correlação de fótons (PCS), calorimetria de varredura diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA), centrifugação zonal em gradiente de densidade, ensaio de adesão, microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Os espectros FTIR são similares, mas apresentam diferenças nítidas em algumas regiões espectrais. Os resultados obtidos das análises térmicas indicam que uma maior quantidade de água não congelável ligada está presente no látex sintetizado a partir da mistura de tensoativos não iônico NP(EO)₄₀ e aniônico SDS, sendo que a fração de massa de água livre é quase igual em todos os látexes. Os resultados de TGA mostram que a degradação dos látexes ocorre em etapas diferentes, sendo que a diferença na faixa de temperatura de decomposição dos diferentes látexes não é muito significativa, exceto no caso da amostra sintetizada usando a mistura de

NP(EO)₄₀ e SDS. Os resultados dos estudos microscópicos mostram uma grande variabilidade nas partículas formadas, na rugosidade e nos padrões de distribuição da viscoelasticidade nas superfícies dos filmes. Esta tese demonstra que é possível obter látexes muito diferentes com os mesmos monômeros e mesmo procedimento de polimerização, mas mudando simplesmente o tensoativo.

Abstract

In this work six different latexes of poly[styrene-co-(butyl acrylate)-co-(acrylic acid)], were synthesized under similar experimental conditions and monomer composition by changing the surfactants only. The surfactants used were ethoxylated nonylphenol NP(EO)_n, lauryl alcohol and oleic alcohol, with (EO) chain lengths equal to 4, 100, 23 and 20, respectively. The anionic surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS) was also used. The polymers were synthesized by the semi-batch emulsion polymerization method at 75°C under nitrogen atmosphere using sodium persulfate, as a free-radical initiator. The latexes were characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), photon correlation spectroscopy (PCS), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), zonal density gradient centrifugation, film adhesion, atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The FTIR spectra are similar but also show differences in some spectral regions. The DSC results present that a significant fraction of non-freezing bound water was found in the latex stabilized with a mixture of NP(EO)₄₀ with (SDS), and the percentage of free water was almost equal in all samples. TGA results show that the complete thermal degradation of latexes occurs at different temperature and difference in the decomposition temperature was not very significant, except for the sample synthesized with a mixture of SDS and NP(EO)₄₀ surfactants. The results of microscopy studies show a great variability in the particles formed, surface roughness and in the distribution pattern of viscoelasticity on the film surfaces.

This thesis demonstrates that that it is possible to obtain very different lattices with the same monomers and the same polymerization procedure but simply changing the surfactant.

Lista de abreviaturas

AA	Ácido acrílico (Acrylic acid)
AFM	Microscopia de força atômica
BA	Acrilato de butila
BEI	Imagem de elétrons retroespalhados
CCD	Tipo de câmera digital (Charge-Coupled Device)
DSC	Calorimetria de varredura diferencial
EFM	Microscopia de força elétrica
EO	Óxido de etileno
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
HLB	Balanço hidrofílico-lipofílico
NP	Nonilfenol
St	Estireno
SDS	Dodecilsulfato de sódio
SE	Elétrons secundários
SEI	Imagem de elétrons secundários
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
TBHP	Hidro-peróxido de tercio-butila
TEM	Microscópio eletrônico de transmissão
T_g	Temperatura de transição vítrea
m	Massa
t	Tempo
T	Temperatura
T_f	Temperatura de fusão
W	Tungstênio
ζ	Potencial zeta
λ	Comprimento de onda

Lista de unidades

cm	Centímetro
°C	Grau Celsius
eV	Elétronvolt
g	Grama
keV	Quiloelétronvolt
kV	Quilovolt
L	Litro
mL	Mililitro
mm	Milímetro
nm	Nanômetro
V	Volt
μL	Microlitro
μm	Micrômetro

Lista de Tabelas

Tabela 1.1.	Classificação das aplicações de tensoativos pela faixa de HLB, de acordo com Griffin -----	6
Tabela 1.2.	Resumo de algumas trabalhos sobre efeitos dos tensoativos usados na polimerização em emulsão sobre as características do látex -----	28
Tabela 2.1.	Componentes e as respectivas quantidades empregadas nas reações de polimerização em emulsão-----	35
Tabela 4.1.	Propriedades do látex preparado com tensoativos não-iônicos: teor de compostos não-voláteis, tamanho de partícula, potencial ζ , diâmetro efetivo e adesão da superfície seca-----	70
Tabela 4.2.	Índices de adesão segundo as normas da ASTM D-3359-87-----	71
Tabela 4.3.	Números de onda e respectivas atribuições-----	75
Tabela 4.3.1.	Propriedades térmicas e tipos de água presentes nos látexes produzidos-----	79
Tabela 3.3.3.	Faixa de temperatura de perda de massa, temperatura máxima e massa de perda da M12, M41, UNO, UN23, M1, e MS4-----	82

Lista de Figuras

Figura 1.1.	Representação esquemática mostrando morfologias das partículas de látex, Caroco-casca e caroco-casca invertida, Hemisférica, Framboesa, Domínios, Dumbbell na sequência da esquerda para a direita-----	5
Figura 1.2.	Esquema ilustrativo do mecanismo de nucleação de partículas-----	19
Figura 1.3.	Esquema ilustrativo dos intervalos de polimerização em emulsão-----	21
Figura 1.4.	Repulsão eletrostática entre as partículas-----	23
Figura 1.5.	Repulsão estérica entre as partículas-----	24
Figura 2.1.	Esquema mostrando as etapas das sínteses dos látexes-----	37
Figura 2.2.	Representação esquemática da estrutura química do estireno, acrilato de butila e ácido acrílico, na sequência da esquerda para a direita. Os átomos de carbono estão representados em cinza escura, os de hidrogênio em cinza claro e os de oxigênio em vermelho. -----	38
Figura 2.3.	Representação esquemática das estruturas químicas dos agentes tensoativos com os seus nomes respectivos-----	38
Figura 3.1.	Esquema mostrando a dupla camada elétrica que circunda uma partícula em meio aquoso e a posição do plano de cisalhamento. O potencial zeta é o potencial elétrico no plano de cisalhamento-----	45
Figura 3.2.	Extensor, lâmina cirúrgica e vidro para realizar o teste de adesão-----	48
Figura 3.3.	Equipamento utilizado para a preparação de gradiente de densidade-----	51
Figura 3.4.	Esquema mostrando os principais componentes de um microscópio eletrônico de transmissão-----	52
Figura 3.5.	Canhão de elétrons-----	53

Figura 3.6.	Tipos de defeitos presentes nas lentes eletromagnéticas: (A) aberração esférica, (B) aberração cromática, (C) astigmatismo-----	57
Figura 3.7.	Esquema do volume de interação do feixe com a amostra-----	59
Figura 3.8.	Representação esquemática da disposição dos componentes básicos de um microscópio de força atômica-----	62
Figura 3.9.	Representação esquemática dos modos de varredura em AFM: (a) Contato, (b) Não contato, e (c) Contato intermitente-----	63
Figura 4.2.	Espectros de infravermelho dos látexes-----	74
Figura 4.3.1.	Esquema adaptado com os três tipos de água presentes na superfície de uma partícula de látex-----	77
Figura 4.3.2.	Termogramas das dispersões de látex. Legenda: (A,M12) (B,M41)(C,UNO) (D,UN23) (E,M1) (F,MS4)-----	78
Figura 4.3.3.	Termogramas TG dos materiais: M12, M41, UNO, UN23, M1, e MS4-----	83
Figura 4.4.	Fotografias dos tubos após 3 horas e após 24 h (horas) de centrifugação e respectivos densitogramas -----	84
Figura 4.5.1.	Micrografias de campo claro ($\Delta E=0$ eV) e de EFTM ($\Delta E=25$ eV)-----	87
Figura 4.5.2.	Micrografias de campo claro, e EFTEM (25 eV), do látex M41-----	88
Figura 4.5.3.	Micrografia de campo claro, do látex UNO-----	89
Figura 4.5.4.	Micrografias de campo claro e de energia filtrada (25 eV), de um filme de látex UN2-----	91
Figura 4.5.5.	Micrografia de campo claro (CC) de um filme de látex M1-----	92
Figura 4.5.6.	Micrografia de campo claro (CC) e 25 eV de um filme de látex M1-----	92
Figura 4.5.7.	Micrografia de campo claro (CC) de um filme de látex MS4-----	94
Figura 4.6.1.	Micrografia de SEM do látex M12-----	96

- Figura 4.6.2.** Micrografias de SEM do látex M41 (a) mostrando a morfologia e filme (b) mostrando a presença de fissuras-----97
- Figura 4.6.3.** Micrografia de SEM do látex UNO (a) mostrando a morfologia de filme (b) e (c) imagens ampliadas mostrando a aglomeração de partículas-----98
- Figura 4.6.4.** Micrografias de SEM do látex UN23 (a) mostrando a morfologia de filme (b) imagem ampliada mostrando a aglomeração de partículas-----99
- Figura 3.6.5.** Micrografia de SEM do látex M1 mostrando a morfologia de filme-----100
- Figura 4.6.6.** Micrografia de SEM do látex MS4 mostrando a morfologia de filme-----101
- Figuras 4.7.1.** Micrografias de AFM obtidas por varredura de não-contato do látex M41: topografia (Período de envelhecimento: A- 24 horas, C- uma semana, E- um mês) e contraste de fase (Período de envelhecimento: B- 24 horas, D- uma semana, F- um mês)-----105
- Figuras 4.7.2.** Micrografias de AFM obtidas por varredura de não-contato de látex MS4: Topografia (Período de envelhecimento: A- 24 horas, C- uma semana, E e G- um mês) e contraste de fase (Período de envelhecimento: B- 24 horas, D- uma semana, F- um mês)-----108
- Figuras 4.7.3.** Micrografias de AFM obtidas por varredura de não-contato de látex M1: topografia e perfil da linha (Período de envelhecimento: A- 24 horas, B- uma semana, C- um mês) e contraste de fase (Período de envelhecimento: D- 24 horas, E- uma semana, F- um mês) -----111
- Figuras 4.7.4.** Micrografias de AFM obtidas por varredura de não-contato de látex M12: topografia (Período de envelhecimento: A- 24 horas, B- uma semana, C- um mês) e contraste de fase (Período de envelhecimento: D- 24 horas, E- uma semana, F- um mês) -----114
- Figuras 4.7.5.** Micrografias de AFM obtidas por varredura de não-contato de látex UN23: topografia (Período de envelhecimento: A- 24 horas, B- uma semana, C- um mês) e contraste de fase (Período de envelhecimento: D- 24

horas, E- uma semana, F- um mês)-----
-----116

Índice

<i>Capítulo 1</i>	1
1.1 Introdução	3
1.2 Tensoativos aniônicos	7
1.2.1 Sulfonatos	7
1.2.2 Sulfatos	8
1.2.2 Carboxilatos	8
1.3 Tensoativos catiônicos	9
1.4 Tensoativos anfotéricos (zwitteriônicos)	10
1.5 Tensoativos não-iônicos	11
1.6 Polimerização por radicais livres	12
1.6.1 Iniciação	12
1.6.2 Propagação	13
1.6.3 Terminação	14
i. Combinação	14
Desproporcionamento	15

1.7	Mecanismo da nucleação de partículas	17
1.7.1	<i>Mecanismo de nucleação micelar</i>	17
1.7.2	<i>Mecanismo de nucleação homogênea</i>	18
1.7.3	<i>Mecanismo de nucleação nas gotas dos monômeros</i>	19
1.8	Intervalos de polimerização em emulsão	20
i.	<i>Intervalo I</i>	20
ii.	<i>Intervalo II</i>	21
iii.	<i>Intervalo III</i>	22
1.9	Estabilidade do látex	22
1.9.1	Estabilização eletrostática	23
1.9.2	Estabilização estérica	24
1.9.3	Estabilização eletrostérica	25
	Revisão bibliográfica	25
1.10.	Objetivos	29
	<i>Capítulo 2 Materiais e Métodos</i>	31
2	Reagentes utilizados	33

2.1. Água	33
2.2. Iniciador	33
2.3. Monômeros	33
2.4. Tensoativos	34
2.5. Finalizadores	34
2.6. Neutralização	34
2.1 Preparação do látex poli[estireno-co-(acrilato de butila)-co-(ácido acrílico)]	35
<i>Capítulo 3 Técnicas experimentais de análise</i>	39
3.1 Espectroscopia de correlação de fótons	41
3.2 Potencial zeta	44
3.3 Teor de componentes não-voláteis (NV %)	47
3.4 Teste de adesão	48
3.5 Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)	48
3.6 Análises térmicas (DSC e TGA)	49
3.7 Determinação da densidade média através da centrifugação zonal com gradiente de densidade, associada à densitometria de espalhamento de luz	50
3.8 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	51
3.8.1 Canhão de elétrons	53

3.8.2	Sistema de iluminação	54
3.8.3	Porta-amostra	54
3.8.4	Sistema de imagem	55
3.8.5	Detector de elétrons	57
3.9	Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	58
3.9.1	Penetração dos elétrons através de um sólido	59
	• <i>Espalhamento elástico</i>	60
	• <i>Espalhamento inelástico</i>	60
3.10	Microscopia de força atômica (AFM)	61
3.10.1	Modos de varredura	63
	• <i>Modo de contato</i>	63
	• <i>Modo de contato intermitente</i>	64
	• <i>Modo de não contato</i>	65
	<i>Capítulo 4 Resultados e discussão</i>	67
4.1.1	Caracterização das partículas de látexes (diâmetro efetivo e polidispersidade)	69
4.1.2	Potencial ζ	72
4.2	Espectrofotometria no infra-vermelho FT IR)	73

4.3	Análise térmica	76
4.3.1	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	76
4.3.3	Análise termogravimétrica (TG)	80
4.4	Densidade média através de centrifugação zonal em gradiente de densidade, associada à densitometria de espalhamento de luz	84
4.5	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	86
4.5.1	Látex M12	86
4.5.2	Latex M41	87
4.5.3	Látex UNO	88
4.5.4	Látex UN23	90
4.5.5	Látex M1	91
4.5.6	Látex MS4	93
4.6	Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	95
4.6.1	Látex M12	95

4.6.2	Látex M41	96
4.6.3	Látex UNO	97
4.6.4	Látex UN23	99
4.6.5	Látex M1	100
4.6.6	Látex MS4	100
4.7	Microscopia de força atômica (AFM)	102
	• <i>Estágio 1</i>	102
	• <i>Estágio 2</i>	102
	• <i>Estágio 3</i>	102
4.7.1	Látex M41	103
4.7.2	Látex MS4	106
4.7.3	Látex M1	109
4.7.4	Látex M12	112
4.7.5	Látex UN23	115
5	<i>Discussão geral</i>	121
6	<i>Conclusões</i>	131

Capítulo 1

Introdução

1 Introdução

Polímeros são substâncias químicas formadas por macromoléculas que consistem em várias pequenas unidades repetitivas, ligadas covalentemente entre si. As moléculas pequenas que se combinam para formar moléculas de polímero são chamadas de monômeros, sendo que as reações pelas quais eles se combinam são chamadas de polimerizações.^{1,2}

As definições básicas relacionados com o termo "Polímeros" foram publicadas em 1974, graças à atuação de uma comissão da IUPAC sobre nomenclatura macromolecular, em que foram definidos os termos: "polimerização por adição" e "polimerização por condensação".³ Este documento define basicamente três categorias de polimerização: polimerização em cadeia, policondensação e poliadição.⁴

O mecanismo de polimerização radicalar (via radicais livres) pertence à classe de reações em cadeia. A polimerização radicalar de monômeros emulsionados em um não-solvente é conhecida como polimerização em emulsão ou polimerização em que monômero(s), iniciador, meio de dispersão, e agentes de estabilização coloidal, constituem inicialmente um sistema não homogêneo, no qual formam-se partículas coloidais do polímero.⁵

¹ MacGregor, E.A. *Encyclopedia of Physical Science and Technology* 3rd Ed., p. 207

² Odian, G. *Principles of polymerization*, 4th Ed. Wiley **2004**, p. 1

³ Elias, H.G. *Macromolecules* 2, 2nd Ed. **1984**, p. 525-526

⁴ I. Mita, R.F.T. Stepto and Suter, U.W. *Pure & Appl Chem.*, **1994**, 66, pp.2483-2486

⁵ Stanislaw, S, et al, *Pure Appl. Chem.*, ASAP article. 10 September **2011**, IUPAC

Os componentes principais da emulsão são: um monômero, um dispersante, um tensoativo e um iniciador solúvel em água. O meio dispersante é geralmente a água e o produto desta versátil técnica é chamado de látex ou látice.^{6,7,8} O látex (plural = látices ou látexes) é uma emulsão ou dispersão coloidal, em que cada partícula coloidal contém muitas macromoléculas. Látexes são amplamente empregados em tintas, plásticos, adesivos e borrachas.⁹ Os látexes são classificados de acordo com sua origem em: naturais, sintéticos e artificiais.

Os látexes naturais são aqueles produzidos por meio de processos metabólicos em células de certas espécies de plantas. Os látexes sintéticos são produzidos através da polimerização em emulsão de compostos insaturados polimerizáveis, em meio aquoso. Quando produzidos pela dispersão de um polímero em um líquido, os látexes são chamados de artificiais.¹⁰ As maiorias dos látexes têm um diâmetro médio de partícula situado na faixa de 30 a 1000 nm.^{11,12} A forma das partículas de látex podem ser uniformemente esférica, caroço-casca, ou pode ser invertida caroço-casca, hemisféricos, domínios ou inclusões, podem ser não esféricas ou a forma irregular. A **Figura 1.1** ilustra algumas das morfologias das partículas possíveis.

Os látexes são instáveis termodinamicamente e o sistema coloidal geralmente é estabilizado cineticamente por meio de tensoativos, pois caso

⁶ Valadares, L. F.; Linares, E. M.; Bragança F.C.; and Galembeck, F. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 8534–8544.

⁷ Odian, D. *Principles of Polymerization*. 4th Ed. Wiley **2004**, p.350-351.

⁸ Reis, M.M.; Uliana, M.; Sayer, C.; Araújo, P. H. H. and Giudici, R. *Brazilian journal of Chemical Engineering* **2005**, 22, 61-74.

⁹ IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd. Ed. (the "Gold Book"). Compilado por A. D. McNaught e A. Wilkinson. De Blackwell científicos publicações Oxford **1997**. XML on-line versão rectificada: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) criado por M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; Atualizações compilado por: A.Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. [doi:10.1351/goldbook](https://doi.org/10.1351/goldbook).

¹⁰ Cardoso, ALH.; e Galembeck, F. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* - Jul/Set-**92**

¹¹ Hellgren, A.C.; Weissenborn, P.; K. Holmberg. *Progress in Organic Coatings* **1999**, 35, 79–87

¹² Cardoso, ALH. Auto-organização de partículas coloidais: O Caso do látex copolimérico de poli[estireno-co-(metacrilato de 2-hidroxietila)], Tese de doutorado, instituto de Química, Unicamp, Dezembro, **1999**

contrário, as partículas de látex nucleadas durante a fase inicial de polimerização podem sofrer coagulação.^{13,14,15,16}

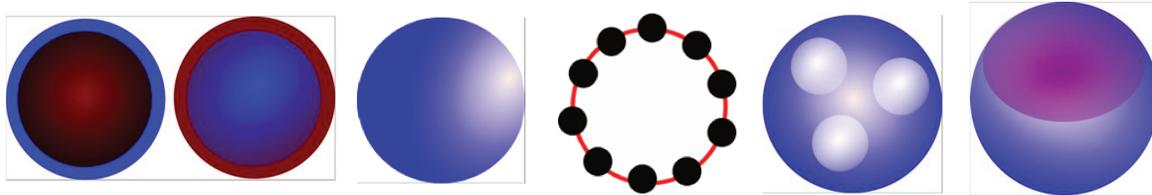


Figura 1.1. Representação esquemática mostrando morfologias das partículas de látex, Carço-casca e carço-casca invertida, Hemisférica, Framboesa, Domínios, Dumbbell na sequência da esquerda para a direita.

Os tensoativos podem afetar algumas propriedades do látex tais como: o diâmetro das partículas, a viscosidade, a resistência à água (umidade), a adesão de um filme, o ponto de congelamento, e na temperatura mínima de formação de filme, a estabilidade da emulsão, entre outros.^{17,18}

Um tensoativo, o qual é também referido como sabão, emulsionante, surfactante ou estabilizante, é uma molécula orgânica tendo simultaneamente grupos hidrofílicos e hidrofóbicos. As moléculas de um tensoativo são anfifílicas, ou seja, elas têm a tendência a se organizar nas interfaces óleo-

¹³ Wilfried, H.; and Thomas, L.P., *J. Chem. Phys.* **1954**, 22, 1778

¹⁴ Derjaguin, B. V.; Landau, L. *Acta Physicochim. USSR* **1941**, 14, 633

¹⁵ Chen, L. J.; Lin, S. Y.; Chern, C. S. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **1997**, 122, 161.

¹⁶ Chern, C. S. *Principles and application of emulsions polymerization*. Wiley, **2008**, p.25.

¹⁷ Fernandez, A. M.; Allen, M.; Crews, R. *Patent: US 2008/0114104A1* **2008**.

¹⁸ Powell, E. e Clay, M. J. *Journal of applied science* 12, **1968**, 1765-1773

água.¹⁹ Na polimerização em emulsão, os tensoativos desempenham três papéis importantes: a estabilização das gotas do monômero em emulsão, a geração de micelas e a estabilização das partículas do polímero em crescimento.

Para se realizar a classificação e seleção de tensoativos, o método do balanço hidrofílico-lipofílico (HLB) foi relatado pela primeira vez em 1948 por William C. Griffin. De acordo com esse método, o tamanho relativo dos grupos hidrofílicos e lipofílicos das moléculas de tensoativo é expresso numericamente e informa sobre a solubilidade do emulsificante em óleo e água.^{20,21,22} Os números de HLB para classificar tensoativos para usos específicos e sua classificação é dada na **Tabela 1.1**.

Tabela 1.1. Classificação das aplicações de tensoativos pela faixa de HLB, de acordo com William C. Griffin.

Aplicação	Faixa de HLB
Água / óleo emulsionante	3-6
Molhar agente	7-9
Óleo/Água emulsificante	8-18+
Detergente	13-16
Solubilizante	15-18

A escala de valores de HLB varia entre 1 e 20. Um valor elevado de e Griffin para determinar o valor de HLB para tensoativos não-iônicos é considerado satisfatório. No entanto, através deste método dois agentes

¹⁹ Bernardes, J.S. Equilíbrio de fases e caracterização estrutural de sistemas contendo poliânions e surfatantes catiônicos. Tese de doutorado, Instituto de Química, Unicamp, Setembro, 2008

²⁰ Griffin, W.C. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists* 1, 1949, 311

²¹ Griffin, W.C. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists* 5, 1954, 249–256

²² Ricardo, R.C.; Taurozzi, Melina, P.T.; Carlos, B. *International Journal of Pharmaceutics* 2008, 356, 44–51

tensoativos podem ter o mesmo número de HLB, mas exibirem características de molhabilidade diferentes, devido à presença de grupos químicos distintos. Posteriormente, novos métodos para calcular o número de HLB de tensoativos não-iônicos, iônicos e diferentes misturas destes foram desenvolvidos por Davies ²³, Ben-Et *et al.*²⁴ e Rabaron *et al.* ²⁵

Os tensoativos são classificados de acordo com a natureza do grupo hidrofílico que é empregado, nas seguintes categorias^{26,27}:

- ✓ tensoativos aniônicos, em que a parte hidrofílica é um ânion;
- ✓ tensoativos catiônicos, em que a parte hidrofílica é um cátion;
- ✓ tensoativos anfotéricos, em que as propriedades da porção hidrofílica dependem do pH;
- ✓ tensoativos não-iônicos, em que a porção hidrofílica é não-iônica.

1.2 Tensoativos aniônicos

Esta categoria de tensoativos contendo um ou mais grupos funcionais que se ionizam na água conferindo à molécula uma carga negativa. ²⁸ Os grupos polares encontrados são: carboxilatos, sulfatos, sulfonatos e fosfatos. As fórmulas gerais e a classificação dos tensoativos aniônicos seguem as seguintes formas gerais:

1.2.1 Sulfonatos

Neste grupo, os compostos apresentam um íon sulfonato e podem ser representados pela forma geral: $C_nH_{2n+1}SO_3^- X^+$.

²³ Davies, J.T., Proceedings of the international congress of surface activity, **1957**, 426-438

²⁴ Ben-Et, G., Tatarsky, D., Journal of the American Oil Chemists' Society 49, **1972**, 499–500

²⁵ Rabaron, A., Cave', G., Puisieux, F., Seiller, M. International Journal of Pharmaceutics 99, **1993**, 29–36

²⁶ Schramm, L.L.; Stasiuk, E.N.; Marangon, D. G. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C*, **2003**, 99 3–48

²⁷ Van Herk, A.M. Chemistry and technology of emulsion polymerization. 1st Ed. Blackwell **2005**

²⁸ Showell. M.S. *Hand book of detergents. Part D :Formulation*. Volume 128, **2006** by Taylor & Francis.

Alguns exemplos típicos são:

- Alquil benzeno sulfonatos de sódio (linear, LAS_S)
- Olefinas sulfonatos (AOS_S);
- Alcano sulfonatos secundários (SAS);
- Metílicos sulfonatos (MES).

1.2.2 Sulfatos

Os sulfatos apresentam a fórmula geral: $C_nH_{2n+1}OSO_3^- X^+$. O grupo hidrofílico é um íon sulfato, podendo ser mencionados os seguintes exemplos:

- Alquil sulfatos (FAS_S ou ASs);
- Alquil éter sulfatos (AESs).

1.2.3 Carboxilatos

Estes tensoativos são representados pela fórmula geral: $C_nH_{2n+1}COO^- X$, apresentam o grupo carboxilato, que confere um caráter hidrofílico a esses compostos.²⁹ Os tensoativos aniônicos se dissociam na água em um ânion e um cátion. Sabões de Na⁺ e K⁺ são solúveis em água, enquanto que os sabões de Ca²⁺ e Mg²⁺ se dissolvem em óleos. Os sabões de amônio e de alcanolamônio são solúveis tanto em óleo quanto em água.^{30,31}

²⁹ Knepper, T.P.; Barceló, D.; De Voogt, P. *Analysis and fate of surfactants in the aquatic environment*. 2003, Elsevier Science.

³⁰ Konnecker, G.; Regelmann, J.; Belanger, S.; Gamon, K.; Sedlak, R. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2011**, 74, 1445–1460

³¹ Holmberg, K.; Jonsson, B.; Kronberg, B.; e Lindman, B. *Surfactant and polymer in aqueous solution*. 2nd Ed, 2003, Wiley p-10

1.3 Tensoativos Catiônicos

Os tensoativos catiônicos apresentam regiões hidrofílicas com carga positiva e porções hidrofóbicas.³² Tanto o grupo amina, quanto os produtos baseados num sal de amônio quaternário, é muito comum. O sal de amônio quaternário pode ser representado pela fórmula geral: $R'R''R'''R''''N^+X^-$, em que X^- é um haleto, enquanto que os R representam os grupos alquila.

Um grupo importante de tensoativos catiônicos é formado pelos cloretos de alquiltrimetilamônio, em que o grupo alquila R'' contém de 8-18 átomos de carbono, como no exemplo do cloreto de dodeciltrimetilamônio ($C_{12}H_{25}(CH_3)_3NCl$). Outro tensoativo catiônico amplamente empregado é o cloreto de alquildimetilbenzilamônio, muito usado como bactericida.

Os tensoativos catiônicos são geralmente solúveis em água quando apresentam apenas uma cadeia alquílica longa. Normalmente, os tensoativos catiônicos são estáveis frente a mudanças de pH, tanto na faixa ácida quanto na alcalina. Estes tensoativos são insolúveis em solventes apolares. Em contraste, os tensoativos catiônicos apresentando duas ou mais cadeias alquílicas longas são solúveis em hidrocarbonetos, podendo ser solubilizados somente em água (formando por vezes estruturas vesiculares em bicamada).

Os valores de concentração micelar crítica (CMC) dos tensoativos catiônicos são próximos aos dos tensoativos aniônicos, para um mesmo comprimento da cadeia alquílica.³³

³² Para, G.; Hamerska-Dudra, A.; Wilk, K.A.; Warszynski, P. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2010**, 365, 215–221

³³ Tadros, T.F.; *Applied Surfactants*. **2005**, Wiley, p 6-7

1.4 Tensoativos anfotéricos (zwitteriônicos)

Os tensoativos anfotéricos ou zwitteriônicos apresentam um grupo polar (hidrofílico), apresentando tanto cargas positivas quanto negativas.^{34,35} Dependendo do valor do pH ou da acidez da água, estes tensoativos podem ser considerados como: aniônicos, não-iônicos, ou catiônicos. Em soluções ácidas, as moléculas adquirem uma carga positiva e se comportam como tensoativos catiônicos, enquanto que em soluções alcalinas, tornam-se carregadas negativamente e se comportam como aniônicos. Um valor específico de pH pode ser definido, em que ambos os grupos iônicos estão igualmente ionizados.^{36,37}

Alguns exemplos de tensoativos anfotéricos existentes são: N-óxido de alquildimetilamina (AO), N-óxido de alquilamidopropilamina (APAO), alquilbetaína (Bt) e alquilamidopropilbetaína (APB). Os grupos hidrofóbicos dos tensoativos anfotéricos são compostos por cadeia alquílica linear, contendo de 8-18 átomos de carbono.³⁸ Eles são solúveis em água, devendo se destacar que a solubilidade apresenta um valor mínimo no ponto isoelétrico. Os tensoativos anfotéricos apresentam uma excelente compatibilidade com tensoativos, formando micelas mistas, sendo quimicamente estáveis tanto em ácidos como em álcalis.²⁰

³⁴ Mahajan, R. K.; Sharma, R. *Journal of Colloid and Interface Science* **2011** In press

³⁵ Shiloach, A.; Blankshtein, D. *Langmuir* **1997**, 13, 3968-3981

³⁶ Li, J.; Dahanayake, M.; Reiersen, R.L.; Tracy, D.J. *Patent: US5656586* **1997**

³⁷ Desai, H. Effect of surfactants on clay-water slurry rheology. Tese, Bachelor of technology in chemical engineering, May **2009**

³⁸ Koike, R.; Kitagawa, F.; Otsuka, K.; *Journal of Chromatography A* **2007**, 1139, 136-142

1.5 Tensoativos não-iônicos

Os tensoativos não-iônicos são eletricamente neutros e não se ionizam em solução aquosa. Os grupos hidrofílicos são: o grupo hidroxila (R-OH), éteres (ROR'), óxidos (óxido de amina) e os grupos contendo ligações triplas (álcoois acetilênicos).³⁹

Etoxilados como: os álcoois etoxilados, alquil fenólicos etoxilados, ácidos graxos etoxilados, monoalcanolamida etoxilados, éster de sorbitan etoxilado (ESE), aminas graxas etoxilados, copolímeros do óxido de etileno e óxido de propileno (por vezes referido como tensoativos poliméricos).

Também podem ser mencionados como exemplos os tensoativos multihidroxilados: os ésteres do glicol, do glicerol e do poliglicerol, glicosídeos e poliglicosídeos e os ésteres da sacarose. Os óxidos com grupo amina e os tensoativos com o grupo sulfinil também pertencem à classe dos tensoativos não-iônicos, devendo se ressaltar a presença de um grupo funcional com cadeia pequena.²⁵ Os tensoativos não-iônicos são compatíveis com todos os outros tipos de tensoativos e são livres de eletrólitos. Estes tensoativos são solúveis em água e em solventes orgânicos.

Os derivados não-iônicos de polioxietileno (POE) são excelentes agentes dispersantes para o carbono⁴⁰. Os tensoativos não-iônicos geram pouca espuma e não são responsáveis por efeitos elétricos (por exemplo, ao se considerar uma adsorção forte ao longo de superfícies carregadas). Os tensoativos não-iônicos podem se tornar insolúveis em água, com o aquecimento.

³⁹ Porter, M.R. *Handbook of surfactants*. Blackie **1991**, p 116-117.

⁴⁰ Rosen, M. *Surfactants and interfacial phenomena* 3rd Ed Wiley. **2004**, p-20

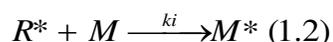
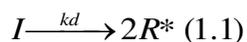
1.6 Polimerização por radicais livres

O mecanismo de polimerização por radicais livres em meio contínuo apresenta três etapas: iniciação, propagação e terminação.⁴¹ Um composto iniciador gera radicais livres com tempos de meia-vida extremamente curtos, contendo um único elétron desemparelhado.

Os radicais livres reagem com uma molécula do monômero, iniciando uma cadeia polimérica. A molécula monomérica iniciada contém um grupo ativo que é capaz de reagir com outra molécula de monômero que não esteja “iniciada”, havendo, portanto a propagação da cadeia polimérica, até que a cadeia polimérica com seus grupos ativos esteja finalmente terminada.^{42,43,44} As reações radicalares que ocorrem durante as polimerizações em emulsão serão discutidas resumidamente em termos das etapas relacionadas, a seguir.

1.6.1 Iniciação

Na etapa de iniciação, o composto iniciador (I), gera um par de radicais livres, R^* , homoliticamente, ou seja, há presença de um elétron livre em cada fragmento do iniciador. Estes radicais livres primários reagem com moléculas monoméricas que estejam próximas, gerando a espécie iniciadora da cadeia, M^* .



⁴¹ Save, M.; Guillaneuf, Y.; and R.G. Gilbert. *Aust. J. Chem.* **2006**, 59, 693–711.

⁴² Moad, G.; Solomon. G.D. *The chemistry of radical polymerization*. 2nd Ed, **2006** Elsevier, p 49,167,233.

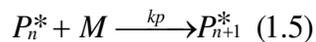
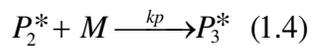
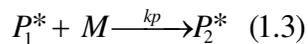
⁴³ Moad, G.; Rizzardo, E.; and Thang. S.H. *Accounts of chemical research*. **2008**, 41, 1133-1142

⁴⁴ Helmiyati.; Emil.B.; Wahiyudi. P.; Yoki.Y. *Journal of physical science*. **2010**, 21,39-52

Em que k_d , k_i e M^* são: a constante de velocidade para a decomposição do iniciador, a constante de velocidade relacionada com a etapa de iniciação e o monômero iniciado, respectivamente. Os radicais livres são produzidos através do processo de decomposição térmica (homólise) ou através de um mecanismo de transferência de elétrons (reação redox).

1.6.2 Propagação

Durante a etapa de propagação, o monômero iniciado ou ativado reage com outra molécula de monômero formando um dímero, o qual contém um grupo ativo terminal. Os dímeros são então capazes de reagir com outros monômeros, de forma que passa a ocorrer formação de oligômeros, sendo que a cadeia oligomérica cresce por propagação.



A constante de velocidade de propagação é representada por k_p , em que ($n = 1, 2, 3, \dots$). Nesta etapa, uma grande quantidade de monômeros é consumida e convertida em cadeias poliméricas. A velocidade de consumo dos monômeros, que se relaciona com a velocidade da polimerização, é dada por:

$$\frac{d[M]}{dt} = R_i + R_p \quad (1.6)$$

Onde R_i é a taxa de iniciação.

A taxa de formação de moléculas monoméricas na etapa de iniciação é desprezível em comparação com taxa de monômeros que estejam reagindo na etapa de propagação. Portanto, a taxa de propagação é dada por R_p :

$$\frac{d[M]}{dt} = R_p \quad (1.7)$$

A equação para R_p pode ser simplificada:

$$R_p = k_p [M^*][M] \quad (1.8)$$

Na equação (1.8) k_p corresponde à constante de velocidade para as etapas de propagação; $[M^*]$ e $[M]$ correspondem às concentrações de radicais nas cadeias monoméricas e poliméricas, respectivamente.

1.6.3 Terminação

Durante a etapa de terminação, a seqüência de crescimento da cadeia polimérica é interrompida. Existem dois tipos de mecanismo de terminação: combinação (acoplamento radical-radical) e desproporcionamento.

ii. Combinação

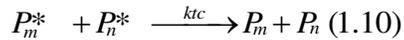
Neste tipo de mecanismo há combinação de duas cadeias poliméricas que contêm radicais ativos, os quais são unidos,



Nesta equação k_{tc} é a constante de velocidade para a reação de terminação.

iii. Desproporcionamento

No mecanismo de desproporcionamento, a cadeia polimérica é terminada por meio da retirada de um hidrogênio, a partir de outra cadeia polimérica que tenha um grupo radicalar ativo. O processo de desproporcionamento resulta na formação de duas moléculas do polímero, a partir de dois radicais livres.



Na reação acima, k_{td} corresponde à constante de velocidade da reação de desproporcionamento.

Na cinética de reação de polimerização presume-se que as velocidades de iniciação e de terminação sejam iguais, estando relacionadas através da equação 1.11, dentro da aproximação do estado estacionário.

$$R_i = R_t = -\frac{[R^*]}{dt} = 2k_t[M^*]^2 \quad (1.11)$$

Ao se rearranjar a equação (1.11), obtém-se

$$[M^*] = \left(\frac{R_i}{2k_t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.12)$$

Ao se combinar as equações (1.8) e (1.12), obtemos a expressão para a velocidade de polimerização em função da concentração radicalar,

$$R_p = k_p[M] \left(\frac{R_i}{2k_t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.13)$$

A velocidade de polimerização depende da raiz quadrada da concentração do iniciador, portanto:

$$R_p = k_p[M] \left(\frac{fk_d[I]}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.14)$$

f é fator da eficiência do iniciador, que é a fração de primários radicais livres R^* , que são bem sucedidos em iniciar a polimerização. Tipicamente, a eficiência do iniciador está na faixa de 0,3-0,8, devido a reações secundárias. $[M]$ corresponde à concentração do monômero e $[I]$ se refere à concentração do

iniciador, sendo que a equação (1.14) $\left(\frac{fk_d[I]}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}}$ expressa a concentração de radicais livres.^{12,45,46,47}

A maioria dos polímeros é preparada por radicais livres pela polimerização simultânea de dois ou mais monômeros. A inclusão de um segundo monômero, no entanto, complica a cinética da reação e traz requisitos adicionais, sendo que o mais importante é a necessidade de entender como a diferença na reatividade de cada monômero influencia a composição do copolímero. Porque o monômero mais reativo é incorporado preferencialmente nas cadeias de copolímero e as moléculas de copolímero de alta massa molar são formadas em baixas conversões globais dos comonômeros. As moléculas de copolímero formadas podem ter composições que diferem significativamente da composição da mistura de comonômero inicial.

A reatividade de um monômero é fortemente dependente da capacidade dos seus grupos substituintes estabilizar o radical polimérico correspondente. Os monômeros mais reativos possuem grupos substituintes que estabilizam o radical polimérico pela delocalização do elétron desemparelhado (*efeito de*

⁴⁵ Erbil, H.Y. *Vinyl acetate emulsion polymerization and copolymerization with acrylic monomers*. 2000, CRC, p 4-19

⁴⁶ Lovell, P.A.; El-Aasser, M.S.; *Emulsion polymerization and emulsion polymers* 1999, Wiley, chap-1

⁴⁷ Chanda, M. *Introduction of polymer science and chemistry: A problem solving approach*, 2006, CRC

ressonância). Assim, um monômero de alta reatividade produz um radical polimérico de baixa reatividade e vice-versa.

1.7 Mecanismo da nucleação de partículas

O mecanismo de nucleação das partículas é uma característica fundamental da polimerização em emulsão que ainda não está completamente elucidada. Há três mecanismos de nucleação de partículas que são aceitos: nucleação micelar, homogênea e de gotículas de monômero.^{48,49,50,51}

1.7.1 Mecanismo de nucleação micelar

O tensoativo mantém as gotas de emulsão e partículas de látex estabilizadas, impedindo a coalescência e agregação. O tensoativo desempenha outro papel importante na polimerização em emulsão, estando criticamente envolvido no mecanismo de nucleação de partículas. As moléculas do tensoativo se agregam em micelas termodinamicamente estáveis, quando a concentração do tensoativo está acima da concentração micelar crítica (CMC). Os núcleos das micelas são lipofílicos, sendo capazes de solubilizar moléculas do monômero.

Os radicais gerados na fase contínua pelo iniciador solúveis em água entram nas micelas inchadas com monômero para começar a nucleação de partículas.⁵² Os radicais iniciados termicamente podem reagir com outra molécula do monômero para começar a polimerização.

⁴⁸ Harkins, W.D. *The Journal of Chemical Physics* **1945**, 13, 9

⁴⁹ Priest, W.J. *J. Phys Chem*, **1952**, 56, 1977

⁵⁰ Bléger, F.; Murthy, A.K.; Pla, F. and Kaler, E.W. *Macromolecules* **1994**, 27, 2559-2565

⁵¹ Yin, N.; Chen, K. *European Polymer Journal*, **2005**, 41, 1357-1372

⁵² Oh, J.K. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2008**, 46, 6983-7001

A cadeia polimérica cresce por meio da reação de propagação. Assim que a partícula é formada, ao ocorrer o consumo dos monômeros, mais monômeros se difundem para esta região em que ocorre o processo de polimerização. Nas regiões em que ocorre a polimerização com a presença de tensoativos, há crescimento do polímero a partir das micelas existentes nas proximidades, até que não permaneçam mais tensoativos na forma micelar^{53,54}.

1.7.2 Mecanismo de nucleação homogênea

Denomina-se nucleação homogênea ao processo de nucleação de partículas quando a solução torna-se supersaturada em polímero. No mecanismo de nucleação homogênea, os radicais são gerados na fase aquosa, havendo em seguida, propagação formando oligômeros solúveis em água, que se tornam insolúveis quando alcançam seu comprimento crítico de cadeia começando então a precipitar na forma de partículas primárias. Estas partículas primárias podem coagular umas com as outras ou com partículas já em crescimento. As partículas primárias com os tensoativos sorvidos ao longo de sua superfície permanecem estabilizadas e devem absorver monômeros para que ocorra a propagação.^{55,56,57}

⁵³ Smith, W.V.; and Ewart, R.H. *The Journal of Chemical Physics*, **1948**, 6, 16

⁵⁴ Smith, W.V. *J. Am. Chem. Soc* **1948**, 70, 3695–3702

⁵⁵ Thickett, S.C.; Gilbert. R.G.; *Polymer* **2007**, 48, 6965-6991

⁵⁶ Chern, C.S.; Lin, C.H. *Polymer* **2000**, 41, 4473–4481

⁵⁷ Tauer, K.; Hernandez, H. *et al Colloid Polym Sci* **2008**, 286, 499-515

1.7.3 Mecanismo de nucleação nas gotas dos monômeros.

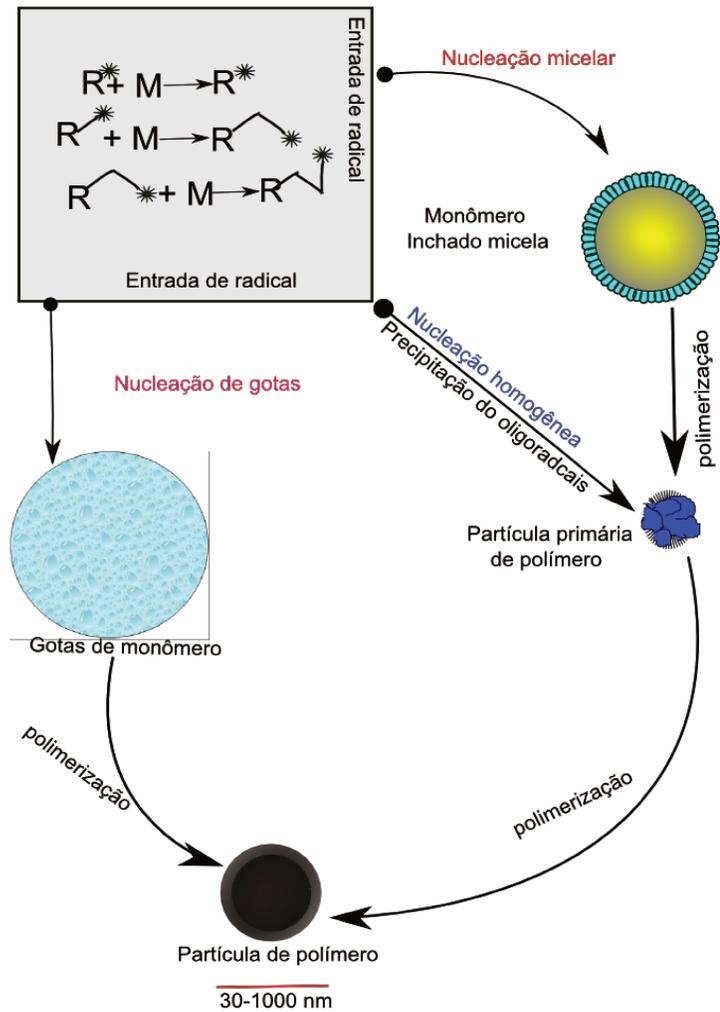


Figura 1.2. Esquema ilustrativo do mecanismo de nucleação de partículas

Neste tipo de nucleação de partículas, radicais são gerados na fase aquosa para iniciar a polimerização. Monoradicais ou oligoradicais podem adentrar nas gotículas constituídas por monômeros emulsionados.

No mecanismo de nucleação de gotas, a propagação ocorre na gota de monômero. As moléculas do tensoativo que já estejam sorvidas nas superfícies das gotas de monômeros estabilizam o sistema coloidal.^{58,59}

1.8 Intervalos de polimerização em emulsão

Durante o curso da polimerização em emulsão, a nucleação das partículas e o crescimento destas estão divididos teoricamente em três intervalos: I, II e III. O estágio que antecede o desaparecimento das micelas na solução é conhecido como o “intervalo I”. O período após o desaparecimento das micelas e o consumo das gotículas do monômero constitui o “intervalo II”. O “intervalo III” corresponde ao período de tempo após o desaparecimento das gotículas do monômero.^{60,61, 62}

i. Intervalo I

Durante o “intervalo I”, os radicais adentram as micelas para iniciar as partículas com relação à nucleação micelar ou a nucleação homogênea. O número de partículas (N_p) e a taxa de polimerização (R_p) aumentam continuamente com o tempo. Como novas partículas de polímero são formadas e as partículas existentes aumentam de tamanho, para que ocorra a estabilização coloidal essas partículas absorvem cada vez mais tensoativo. Este processo continua até se chegar a um ponto em que a concentração do tensoativo em solução cai para um valor abaixo da concentração micelar crítica (CMC), quando termina o “intervalo I”.

⁵⁸ Chern, C.S.; Chen, T.J. and Liou, Y.C. *Polymer* **1998**, 39, 3767–3777

⁵⁹ Bechthold, N. and Landfester, K. *Macromolecules* **2000**, 33, 4682–4689

⁶⁰ Smith, W. V.; Ewart, R. H. *J. Chem. Phys.* **1948** 16, 59

⁶¹ Abdollahi, M.; Hemmati, M. *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, 114, 1055–1063

⁶² Harkins, W. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, 69, 1428

ii. *Intervalo II*

O “intervalo II” começa abaixo da concentração micelar crítica (CMC). Durante o “intervalo II”, o número de partículas nucleadas (N_p - o número de partículas por unidade de volume da fase contínua) permanece constante e continua o processo de polimerização. Os tamanhos das partículas crescem através da propagação, sendo que as gotículas constituídas pelos monômeros diminuem com o tempo.

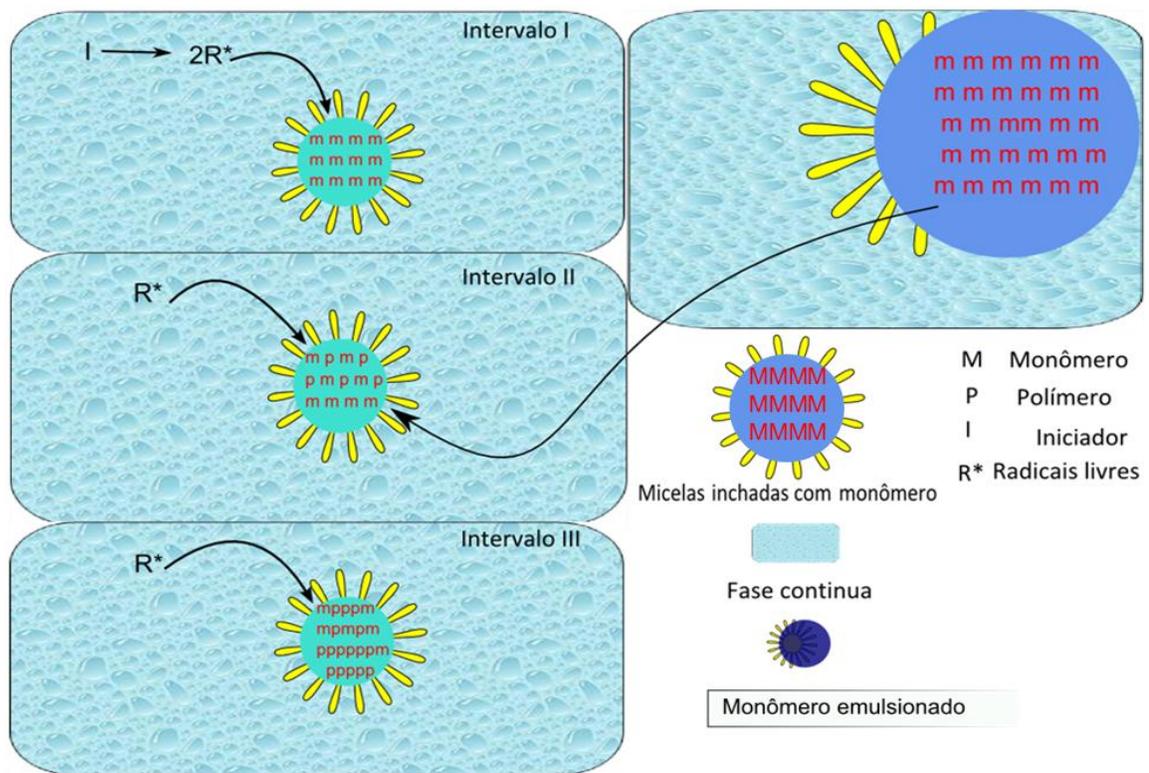


Figura 1.3. Esquema ilustrativo dos Intervalos de polimerização em emulsão.

As gotículas de monômeros fornecem estas espécies (monômeros) para a região em que estão localizadas as partículas, até que não existam gotas disponíveis nesta região^{63,64}, o que constitui o fim do “intervalo II”.

iii. Intervalo III

No processo de polimerização em emulsão, o “intervalo III” começa quando todas as gotas do monômero desaparecem, mas os monômeros restantes contidos nas partículas continuam a polimerizar. A taxa de polimerização diminui durante o “intervalo III”. Todavia, ocorre auto-catálise, o que permite a conversão rápida do monômero até o final da polimerização. A taxa efetiva de sua terminação no interior das partículas do polímero é reduzida devido ao aumento na viscosidade. Esse fenômeno é denominado como “efeito gel” ou “efeito Tromsdorff-Norrish”.^{65,66}

1.9 Estabilidade do látex

Partículas de látex são pequenas e apresentam grande área interfacial. As forças dispersivas estão sempre presentes entre as partículas de látex de composição semelhante e, geralmente, tendem a ocasionar a sua agregação. Portanto, para que haja estabilidade coloidal, as partículas devem se repelir mutuamente de modo a superar ou equilibrar as forças atrativas.⁶⁷

Assim, os colóides instáveis termodinamicamente podem ser estabilizados cineticamente ao se empregar tensoativos, de modo que possa ocorrer à redução da tensão interfacial, o que permite a emulsificação dos monômeros e a

⁶³ Thickett, S.C.; Gilbert, R.G. *Polymer* **2007**, 48, 6965-6991

⁶⁴ Nomura, M.; Tobita, H.; Suzuki, K. *Adv Polym Sci* **2005**, 175, 1–128

⁶⁵ Russell, G.T.; Gilbert, R.G.; and Napper, D.H. *Macromolecules* **1992**, 25, 2459-2469

⁶⁶ Priest WJ. *J Phys Chem* **1952**, 56, 1077–83

⁶⁷ Capek, I. *Advances in Colloid and Interface Science* **2002**, 99, 77-162

formação de dispersões de partículas poliméricas que sejam duradouras.⁶⁸ A estabilidade do látex pode ser lograda através da estabilização eletrostática, da estabilização estérica, ou da estabilização eletroestérica.⁶⁹

1.9.1 Estabilização eletrostática

Os tensoativos aniônicos e os catiônicos transportam cargas aniônicas e catiônicas, respectivamente, e a adsorção destas na superfície das partículas coloidais as torna carregadas. As forças atrativas de van der Waals-London entre as partículas de látex são então superadas por “forças de Coulomb”.

Íons de cargas opostas são atraídos, enquanto íons com cargas de mesmo sinal são repelidos para longe uns dos outros.^{70,71} Repulsão devido ao sinal da carga semelhante mantém os colóides estáveis.

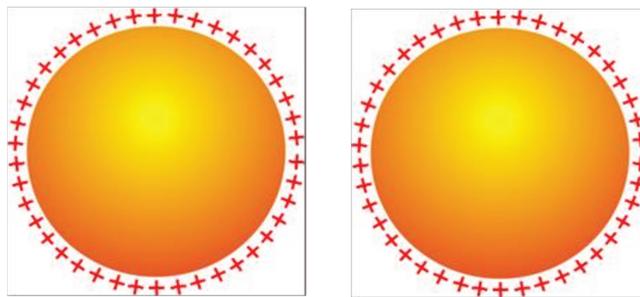


Figura 1.4. Esquema representando repulsão eletrostática entre as partículas coloidais.

⁶⁸ Shah, Z.; Maria do Carmo V M da Silva.; Galembeck, F. 11th international conference on advance materials, VIII encontro da SBPMat, Rio de Janeiro Brazil, September 2009, 20-25

⁶⁹ Wang, S.; Qiang, Y.; Zhang, Z.; Wang, X. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2006** 281, 156–162

⁷⁰ Capek, I. *Polymer Journal* **2004**, 36, 96–107

⁷¹ Sung, A.M.; and Piirma, I. *Langmuir* **1994**, 10, 1393-1398

1.9.2 Estabilização estérica

As partículas coloidais podem ser estabilizadas sem que haja presença de cargas superficiais, sendo que tal mecanismo é conhecido como estabilização estérica. Na estabilização estérica, a estabilização das partículas coloidais envolve a presença de tensoativos ou moléculas hidrofílicas/liofílicas que são adsorvidas nas superfícies das partículas coloidais, propiciando a estabilização.

Uma parte da molécula do estabilizante deve ser insolúvel no meio contínuo, mas é adsorvida na superfície da partícula. Quando duas partículas que são recobertas com o tensoativo não-iônico se aproximam umas das outras, as camadas do tensoativo sorvido são comprimidas. Estabilização estérica ocorrer se a energia livre positivo de interpenetração supera a atração dispersão de London entre as partículas fundamentais.^{72, 73,74}

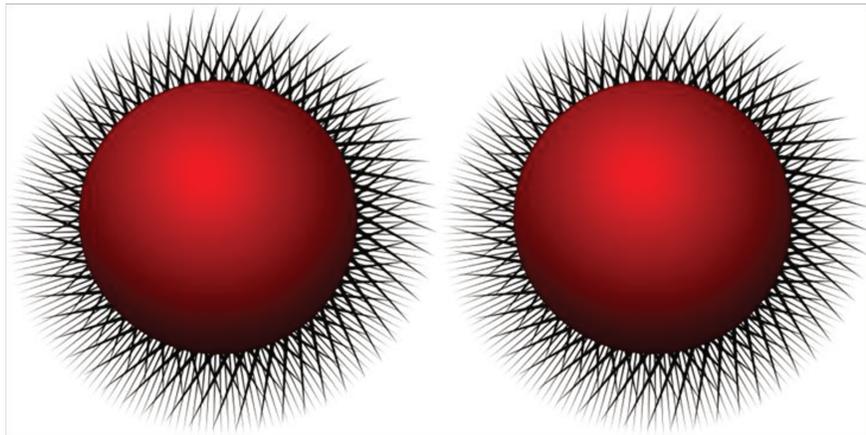


Figura. 1.5. Esquema representando repulsão estérica entre as partículas.

⁷² Napper, D.H.; Netschey, A. *Journal of colloid and interface science*. **1971**, 30, 3

⁷³ Deprater, P. et al. *International journal of pharmaceutics*, **1980**, 5, 291-304

⁷⁴ James, A.B.; Jhon, C.B. *Langmuir*. **1988**, 4, 1055-1061

1.9.3 Estabilização eletrostérica

O mecanismo de estabilização eletrostérica exige a presença de um polímero sorvido (tensoativo betaínico etoxilado, lauril éster sulfato, etc), ou de um polieletrólito, além da existência de repulsão pela dupla camada elétrica. Os tensoativos não-iônicos sorvidos em partículas coloidais podem atuar como estabilizadores estéricos, enquanto que os tensoativos iônicos e os monômeros hidrofílicos, tais como os ácidos acrílico, metacrílico e itacônicos, fornecem cargas iônicas e atuam como estabilizadores eletrostáticos.

O efeito combinado destes dois mecanismos é conhecido como estabilização eletrostérica.^{75,76,77,78} Quando duas partículas se aproximam umas das outras, tanto a repulsão eletrostática quanto a estérica impedem a coagulação.

1.10. Revisão bibliográfica

Efeito da estrutura do tensoativo sobre as propriedades do látex.

Alguns resultados interessantes sobre o efeito de tensoativos foram obtidos por Charneau *et al.*, que descobriram que o tensoativo influencia fortemente as propriedades adesivas dos filmes de látex.⁷⁹ Chern *et al.* e Lin *et al.* investigaram a influência de um sistema misto constituído por tensoativos (dodecilsulfato de sódio / nonilfenol etoxilado) na polimerização em emulsão do estireno, podendo concluir que a conversão de monômeros e o tamanho das

⁷⁵ Romero-Cano, M.S. *et al. Journal of Colloid and Interface Science* **1998**, 198, 273-281

⁷⁶ Sung, A.; and Piirma, I. *Langmuir* **1994**, 10, 1393-1398

⁷⁷ Romero-Cano, M.S. *et al Langmuir* **2001**, 17, 3505-3511

⁷⁸ Coen, E.M.; Lyons, A.; and Gilbert, R.G. *Macromolecules* **1996**, 29, 5128-5135

⁷⁹ Charneau, J.Y.; Kientz, E.; Hall, Y. *Progress in Organic Coatings* **1996**, 27, 87-93

partículas dependem da fração dos tensoativos e que o tensoativo não-iônico foi menos eficaz na estabilização das partículas em crescimento.^{80,81}

Yu *et al.* estudaram os efeitos dos tipos e das concentrações dos tensoativos, além da temperatura no processo de copolimerização em emulsão do metacrilato de metila / acrilato de butila / metacrilato de dimetilaminoetila. Os resultados sugerem que a seleção do tensoativo não deve ser baseada no teste de emulsificação ou em seu valor de HLB.⁸²

Gilbert *et al.* estudaram o efeito dos sistemas constituídos por tensoativos sobre a sensibilidade à água de filmes de látex, observando que os sistemas contendo tensoativos iônicos (Aerosol MA e SDS) são mais sensíveis à água e geram maiores quantidades de materiais que podem ser extraídos com a água. Os sistemas constituídos pelos tensoativos não-iônicos “NPEs”, contendo baixos níveis de estabilizantes são menos sensíveis à água de forma que perdem pouco material com a extração.⁸³

Fernandez *et al.* estudaram o efeito da estrutura molecular, da estrutura hidrofóbica, assim como o efeito do comprimento da cadeia do polioxietileno de diferentes tensoativos nas propriedades de um látex acrílico. Foram estudadas três diferentes famílias de tensoativos aniônicos: alquilsulfatos (AS), uma série de sulfatos de éteres (FES), de álcoois graxos (FAES) e sulfatos de éter alquilfenólico (APES).

⁸⁰ Chern, C. S.; Lin, S. Y.; Chen, L.J.; Wu, S.C. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1997**, 122, 161.

⁸¹ Lin, S. Y.; Capek, I.; Chern, C. S. *Polymer Journal* **2000**, 32, 932.

⁸² Yu, Z. Q.; Li, B. G.; Li, B. F.; Pan, Z. R. *Colloid and Surfaces-A: Physicochemical and Engineering* **1999**, 153, 31.

⁸³ Butler, L. N.; Fellows, C. M.; Gilbert, R. G. *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 92, 1813

Os alquilsulfatos formaram partículas com os maiores e os menores tamanhos. Nesse estudo foi demonstrado também que tensoativos com cadeias orgânicas de menor tamanho possuem menor tendência a formar micelas. Por outro lado, a maior capacidade de solubilização dos tensoativos com cadeias compostas de C₁₂ a C₁₈ proporcionou um significativo aumento na eficiência de formação das micelas e na estabilização do polímero formado.

Nos estudos com FAES e APES, na medida em que o grau da etoxilação dos tensoativos aumenta, o diâmetro médio da partícula do polímero diminui. Essa característica ocorre até que seja atingido um limite no grau de etoxilação do tensoativo, sendo que o caráter hidrofílico do tensoativo se torna dominante.⁸⁴

Há outros relatos recentes na literatura que tratam das influências dos tensoativos nas propriedades dos látexes e trabalhos detalhados de modelagem, recentemente publicados por Routh et al., que mostram que a presença dos tensoativos é essencial na formação de um filme.^{85,86,87} Trabalhos anteriores às publicações acima citadas enfatizam que látices de composição constante, porém com propriedades diferentes podem ser produzidos através de um mesmo protocolo de polimerização, mudando-se apenas o tensoativo.⁸⁸

⁸⁴ Fernandez, A. M. *et al.* *The waterborne symposium - Advances in intelligent coatings design*, Feb **2007**, New Orleans.

⁸⁵ Butler, L. N.; Fellows, C. M. ; Gilbert, R. G. *Progress in Organic Coatings* **2005**, 53, 112.

⁸⁶ Tauer, K.; Ali, A. M. I.; Yildiz, U.; Sedlak, M. *Polymer* **2005**, 46, 1003.

⁸⁷ Gundabala, V. R.; Zimmerman, W. B.; Routh, A F. *Langmuir*, **2004**, 20, 8721.

⁸⁸ Keslerek, A. J.; Costa, C. A. R.; Galembeck, F. *Journal of Colloid and Interface Science* **2002**, 255, 107.

Tabela 1.2. Resumo de algumas trabalhos sobre efeitos dos tensoativos usados na polimerização em emulsão sobre características do látex.

R	Tensoativos	Monômeros	Resultados
67	(1) SDS (2) NP40	Estireno	Conversão = Depende da fração de tensoativo diâmetro das partículas = Depende da fração de tensoativo O tensoativo não-iônico (NP40) foi menos eficaz para estabilizar a partícula em crescimento do que o SDS.
66	(1) SDS (2) Cloreto de hexadecilpiridínio (3) Nonilfenol etoxilado	(1) Homopolímero do metacrilato (2) MMA(32wt %)+EA(68 wt%)	(1) Teor de sólidos= 30% Diâmetro das partículas= 130nm (2) Teor de sólidos= 25% Diâmetro das partículas= 46nm Os tensoativos influenciam fortemente nas propriedades de adesão dos filmes de látex (teste da camada de recobrimento)
67	(1) SDS/OP (2) SDBS/OP (3) Aerosol OT /OP OP= Octilfenol do éter polioxietílico	MMA+BA+DMAEMA	Diâmetro das partículas (1)=Não é mencionado (2)= 118 e 102 nm (3)=233 e 91 nm Os coemulsionantes adequados para a estabilização do processo de copolimerização estão ordenados no seguinte modo: SDS/OP> SDBS/OP >OT/OP.
70	(1)SDS (2)Aerosol MA (3)NPE 50 e NPE30 Mistura (50/50)	MMA +BA + sal sódico do hidrato do ácido 4-estireno sulfônico	(SDS) e (Aerosol MA)= Os filmes de látex são mais sensíveis à água e produzem maior quantidade de materiais extraíveis com água. (NPE)=Os filmes de látex são menos sensíveis à água de forma que perdem o pouco material com a extração.
71	(1)Alquil sulfatos (AS), (2)Sulfatos de éteres (FES), (3) Álcool graxo (FAES), (4) Sulfatos de éteres de alquilfenóis(APES).	MMA+ácido metacrílico+acrilato de butila	Alquilsulfatos (AS)=Formaram partículas com os diâmetros maiores e menores. Nesse estudo, foi demonstrado também que tensoativos com cadeias de carbono de menor diâmetro possuem menor tendência de formar micelas. Por outro lado, a maior capacidade de solubilização de tensoativo com cadeias compostas por C12 a C18 causa um significativo aumento na eficiência de formação de micelas e na estabilização do polímero formado. FAES e APES, na medida em que o grau de etoxilação dos tensoativos aumenta, o diâmetro médio da partícula de polímero diminui.

DMAEMA= Metacrilato de dimetilaminoetila, **SDBS** = Dodecilbenzeno sulfonato de sódio

Metacrilato (poli(metacrilato 2-etil exilol) ou 2EHMA), **MMA** Metacrilato de metila, **EA** Acrilato de metila

R= Referências

Esses resultados sugerem a importância de estudos mais abrangentes sobre os efeitos dos tensoativos para obter informações que possam ser consideradas durante as sínteses de látexes com propriedades diferenciadas, empregando-se processos similar polimerização e monômeros similares.

Alguns resultados discutidos sobre os efeitos dos tensoativos na polimerização em emulsão estão resumidos na **Tabela 1.2**.

1.11. Objetivos

O objetivo do presente trabalho é o de se conhecer as influências de tensoativos sobre as propriedades de látex poli[estireno-co-(acrilato de butila)-co-(ácido acrílico)], obtidos na presença de tensoativos, verificando a possibilidade de se obter diferentes produtos com os mesmos reagentes, mudando-se apenas o tensoativo.

Capítulo 2

Materiais e métodos

2 Materiais e métodos

2. Reagentes utilizados

Todos os reagentes empregados nas reações de polimerização em emulsão e respectivas fontes estão indicados na tabela (2.1).

2.1. Água

E pelo mar abrasado
Alquran 52, 6

A água empregada nas sínteses dos látexes foi desmineralizada e desionizada em aparelho Milli-Q® plus.

2.2. Iniciador

O iniciador utilizado foi o persulfato de sódio [$\text{Na}_2(\text{S}_2\text{O}_8)$] de grau analítico, adquirido da Synth®.

2.3. Monômeros

O acrilato de butila e o estireno foram purificados por destilação a vácuo, e o ácido acrílico foi empregado tal como obtido. Os monômeros foram selecionados principalmente por terem sido bastante utilizados neste laboratório.

2.4. Tensoativos

Os tensoativos utilizados diferem quanto à estrutura química que possuem (base hidrofóbica e/ou hidrofílica) e/ou número de moles de óxido de etileno por molécula de tensoativo.

2.5. Finalizadores

Os finalizadores utilizados foram:

- a) Hidroperóxido de tércio-butila (TBHP) (C_4H_9OOH) a 70% de pureza em massa.
- b) Hidroximetano sulfonato de sódio (HMSS) ($CH_2-(OH)-SO_3-Na$) de grau técnico.

Os finalizadores foram usados tal como recebidos.

2.6. Neutralização

Na neutralização das dispersões foi utilizado hidróxido de amônio (Synth®), com concentração em massa na faixa de 28 a 30%. A adição foi feita sob agitação constante dos látexes até que o valor de pH se situasse na faixa de 7 a 8,5.

Tabela 2.1. Componentes e as respectivas quantidades empregadas nas reações de polimerização em emulsão.

Componentes	Quantidades	Números CAS
Sistema reacional: Água destilada e deionizada	202,5 g	7789-20-0
Tensoativos: Tensoativos etoxilados* e dodecilsulfato de sódio (SDS)	0,02 mol	26027-38-3 NP(EO) _n 4706-78-9 (SDS)
Monômeros: Estireno (St) (Lyondell) Acrilato de butila (BA) (Dow) Ácido acrílico (AA) (Ipiranga)	88,6 g 102,1 g 3,8 g	9003-53-6 (St) 9003-49-0 (BA) 9063-87-0 (AA)
Iniciador: Persulfato de sódio (Synth)	1,7 g	7775-39-5
Finalizadores: Hidroperóxido de tércio-butila (TBHP) (Akzo) Hidroxi-metano sulfonato de sódio (HMSS) (Rothemburg)	1,0 g 1,0 g	75-91-2 (TBHP) 870-72-4(HMSS)
Neutralização: Solução de hidróxido de amônio (Synth)	12,5 mL	1336-21-6

*Tensoativos etoxilados (EO): nonilfenol (NP, com EO_n (n = 4 e 100)

*Tensoativos etoxilados (EO): álcool oléico EO₂₀ e álcool laurílico EO₂₃

2.7. Preparação do látex poli[estireno-co-(acrilato de butila)-co-(ácido acrílico)]

Os látexes foram preparados pelo método de semi-batelada. A quantidade de tensoativo necessária para se realizar a polimerização foi fixada em número de moles, visto que cada tensoativo possui uma massa molar diferente. Inicialmente, foi preparada a solução aquosa do tensoativo ao se misturar 93,15 g de água deionizada com parte do tensoativo (0,016 mol), sob agitação magnética até que se lograsse a total homogeneização.

Estireno, acrilato de butila e ácido acrílico, foram adicionados em sua totalidade à solução do tensoativo, formando uma emulsão, que foi mantida sob agitação mecânica a 2000 rpm, por 10 minutos. Preparou-se em seguida, uma solução com parte do agente iniciador (1,43 g de persulfato de sódio) dissolvido sob agitação magnética em 28,35 g de água deionizada. As sínteses foram

realizadas em um reator de vidro do tipo “*kettle*” com tampa flangeada e com capacidade de 1 L. Uma massa de 81,00 g de água deionizada (correspondente a 40 % da formulação - vide tabela 2) foi colocada no reator e aquecida a 75 °C. Injetou-se nitrogênio gasoso (purga) no interior do reator, durante 5 minutos.

Ao reator contendo a água aquecida a 75 °C, adicionaram-se os 0,004 mol restantes do tensoativo e em seguida, o restante do persulfato de sódio (0,27 g). Homogeneizou-se por 10 minutos e passaram a serem realizadas as adições simultâneas da pré-emulsão e da solução do iniciador, sendo que os períodos de adição eram de 4 horas. A mistura de reação foi agitada com um agitador “*Cowles*”, a uma velocidade entre 270 e 275 rpm.

Após o término da adição do iniciador, iniciaram-se as adições simultâneas das soluções pré-preparadas a 10 %, dos finalizadores: hidroperóxido de *t*-butila e hidroximetano sulfonato de sódio, durante 30 minutos. Após o término da adição dos reagentes, a massa foi resfriada sob agitação até que o sistema atingisse a temperatura ambiente. O látex formado foi peneirado em malha de 105 µm para retenção dos coágulos formados, sendo que o filtrado foi neutralizado com solução de hidróxido de amônio sob agitação, até que o pH estivesse na faixa de 7 a 8,5.

Sínteses dos Látexes

Os látexes foram sintetizados em um reator de vidro do tipo “Kettle” com tampa flangeada e capacidade de 1 L, em processo de semi-batelada.

Sistema reacional:
o sistema reacional foi dividido em duas partes:
A e B

A

60% da massa total

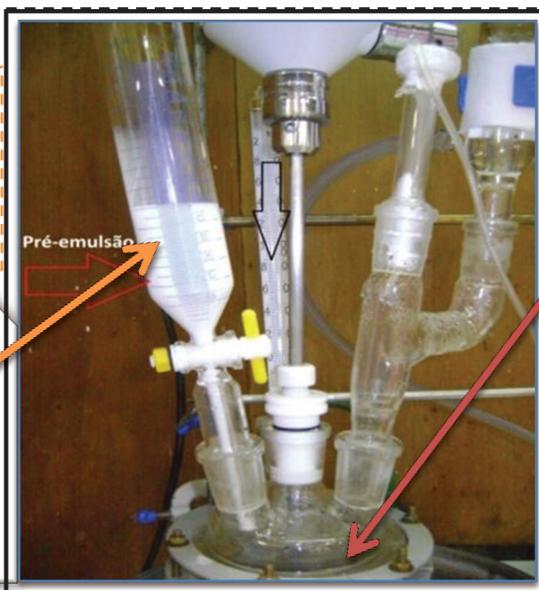
Preparo da pré-emulsão:
Massa da água = 46,57 g
Tensoativo = 0,016 mol



B

40% da massa total

Massa da água = 40,50 g
Tensoativo = 0,004 mol
Iniciador = 0,136g



C) Adição da pré-emulsão e de mais 0,7 g do iniciador, simultaneamente, no reator durante o período

D) Adição do finalizador: 0,05g de TBHP e 0,05g de HMSS.

E) Após o término da adição dos reagentes, o látex foi resfriado sob agitação até o estabelecimento do equilíbrio com a temperatura ambiente e o pH ajustado a 7 – 8,5 com hidróxido de amônio.

Figura 2.1. Esquema mostrando as etapas das sínteses dos látexes.

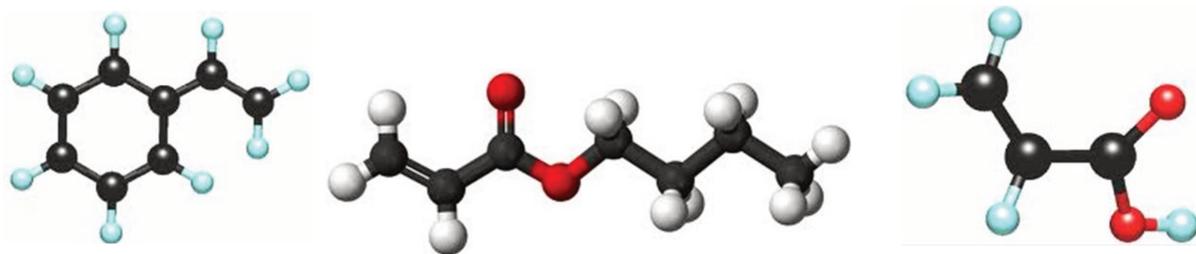


Figura 2.2. Representação esquemática da estrutura química do estireno, acrilato de butila e ácido acrílico, na sequência da esquerda para a direita. Os átomos de carbono estão representados em cinza escuro, os de hidrogênio em cinza claro e os de oxigênio em vermelho.

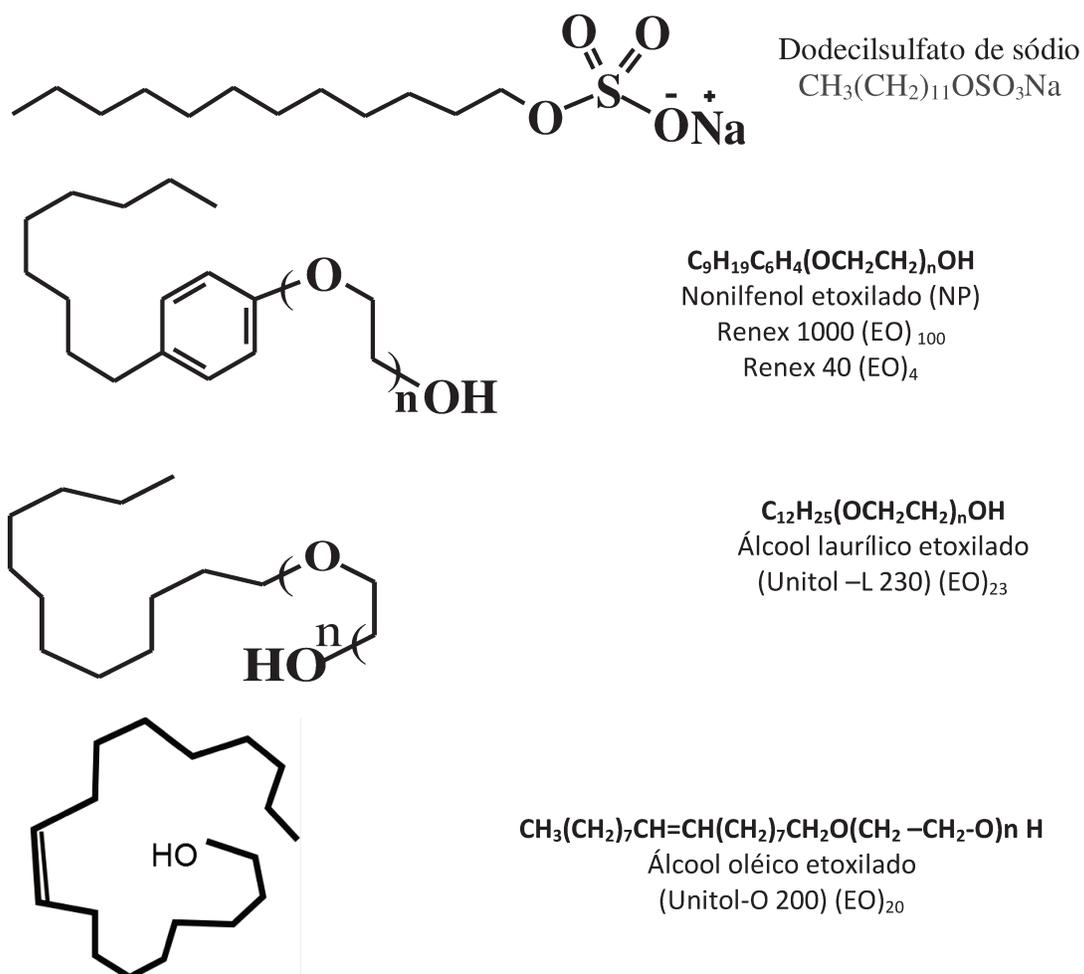


Figura 2.3. Representação esquemática das estruturas químicas dos agentes tensoativos com os seus nomes respectivos

Capítulo 3

Técnicas experimentais de análise

Desenleia os dois mares para se depararem.
Entre ambos há uma barreira; nenhum dos dois
comete transgressão. Quran 15. 19-20

3 Técnicas experimentais de análise

3.1. Espectroscopia de correlação de fótons

Espectroscopia de correlação de fótons (às vezes chamada de espectroscopia de espalhamento quase-elástico da luz) é uma técnica que utiliza medidas de espalhamento dinâmico da luz em uma suspensão.⁸⁹ De acordo com a teoria semiclassical que trata do espalhamento da luz, quando a luz incide sobre a matéria o campo elétrico da luz induz uma polarização oscilante dos elétrons em moléculas. Essas partículas cuja polarizabilidade é diferente do meio espalham a luz incidente.⁹⁰ Na amostra, as partículas estão em constante movimento, sendo que tal movimento faz com que haja flutuações (variações temporais) na intensidade da luz que é detectada. As durações das flutuações das intensidades dos sinais proporcionam informações a respeito do diâmetro da partícula.

A difusividade de uma partícula em suspensão em um líquido é limitada pela viscosidade, de modo que as partículas espalhadas por todo o líquido se deslocam mais lentamente, à medida que a viscosidade do líquido aumenta.⁹¹

⁸⁹ Xu, R. *Particle characterization: Light scattering methods*. Kluwer Academic Publishers **2002**, p-223-224

⁹⁰ Sartor, M. Dynamic light Scattering. University of California San Diego. Disponível em http://physics.ucsd.edu/neurophysics/courses/physics_173_273/dynamic_light_scattering_03.pdf. Consulta em setembro de **2011**.

⁹¹ Williams, C.A. Application of photon correlation spectroscopy to a macromolecular system. Physics Department, The College of Wooster, Wooster, Ohio 44691 May 5, **1998**. Consulta em setembro de 2011, <http://www3.wooster.edu/physics/jris/Files/Williams.pdf>

Na espectroscopia de correlação de fótons, o laser é usado como uma fonte de luz monocromática, com um comprimento de onda único, λ_0 , (sob vácuo). A luz espalhada pelas partículas é detectada segundo um ângulo θ , com relação à direção incidente. As partículas dispersas em um meio estão em movimento aleatório (movimento browniano) ou térmico, sendo que as intensidades da radiação espalhada, $I(t_0)$, flutuam temporalmente. A análise destas flutuações em função do tempo informa sobre os movimentos das partículas dispersas.⁹²

No instrumento de PCS (photon correlation spectroscopy ou espectroscopia de correlação de fótons), a análise de tempo é realizada com um correlator que estabelece uma função temporal de autocorrelação, $G(\tau)$, da intensidade espalhada.

A função de autocorelação é dada por:

$$G(\tau) = \langle I(t). I(t + \tau) \rangle \quad (3.1)$$

Nesta equação, o símbolo $\langle \dots \rangle$ se refere a valor médio dos produtos $I(t). I(t + \tau)$ para vários tempos t . Esta função de correlação depende apenas da diferença de tempo τ e é independente do tempo arbitrário t em que a avaliação do $G(\tau)$ é iniciada.

Nos sistemas brownianos constituídos por partículas esféricas e monodispersas, a função de correlação $G(\tau)$ decai exponencialmente com τ :

$$G(\tau) = A + B \exp(-2\Gamma \tau) \quad (3.2)$$

⁹² Walter, T. Photon correlation spectroscopy in particle sizing, brookhaven instruments corporation. Haltsville, NY USA. Disponível http://www.brookhaven.de/data/Tscharn_PCS.pdf

A e B são fatores instrumentais, sendo que a razão B/A pode ser considerada como um fator indicativo da qualidade do experimento. A taxa de decaimento está relacionada com o coeficiente de difusão D , de translação das partículas:

$$\Gamma = D_1 q^2 \quad (3.3)$$

em que: q representa o módulo do vetor de espalhamento, podendo ser calculado com base na equação (4):

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (3.4)$$

em que: λ_0 representa o comprimento de onda do laser, n é o índice de refração das partículas, enquanto que θ corresponde ao ângulo de espalhamento da luz. Considerando-se que as partículas são esféricas e que não interagem mutuamente, pode-se obter o raio hidrodinâmico médio a partir da equação de Stokes-Einstein:

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta d} \quad (3.5)$$

em que: k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, η , a viscosidade do líquido, enquanto que d é o diâmetro hidrodinâmico da partícula⁹³. Numa amostra que contenha uma mistura de partículas de diferentes tamanhos, a função de correlação é a soma das funções exponenciais de decaimento para cada população de partículas de um determinado tamanho:

$$G(\tau) \propto \sum a_j e^{-2Dq(d_j)\tau} \quad (3.6)$$

⁹³ Jaeger, N.D.; Demeyere, H. *et al. Part.Part.Syst.Charact* **1991**, 8, 179-186

em que: a_j representa a contribuição total da luz espalhada em por fração de partículas de diâmetro d_j . O equipamento que é comumente empregado controla automaticamente os parâmetros experimentais de modo que possa ser determinada a função de autocorrelação, considerando-se os tempos de decaimento e a duração do registro dos dados $i_\theta = f(t)$. O software do equipamento proporciona informações referentes aos, polidispersibilidade, diâmetro efetivo e a qualidade da medida.

As determinações dos diâmetros das partículas por espectroscopia de correlação de fótons (PCS) foram realizadas, empregando um aparelho Brookhaven ZetaPlus. As determinações foram efetuadas segundo um ângulo fixo de 90° , empregando-se um laser com $\lambda = 670nm$, sendo que análises foram realizadas em temperatura ambiente.

As amostras dos látexes foram preparadas da seguinte forma: em uma cubeta de poliestireno contendo 2 mL de água deionizada, foram adicionados, com o auxílio de uma micropipeta, 12,5 μ L do látex sintetizado, completando-se o volume até 4 mL. Tal dispersão foi utilizada nas determinações dos diâmetros efetivos das partículas.

3.2. Potencial zeta

O comportamento eletrocinético das partículas em suspensão ou emulsão é extremamente importante para se determinar a sua estabilidade.⁹⁴ As dispersões coloidais em meio aquoso possuem carga elétrica, movendo-se linearmente em relação ao líquido quando mantidas sob ação de um campo elétrico E . Tal fenômeno é conhecido como *eletroforese*. Essa carga elétrica influencia a

⁹⁴ Franks, G. V.; Healy, T. W. J. Am. Ceram. Soc **2008**, 91, 1141–1147

distribuição dos íons vizinhos, atraindo os íons de carga oposta e repelindo os íons de mesma carga.

Este comportamento cria uma dupla camada elétrica.⁹⁵ A camada de líquido ao redor da partícula apresenta duas regiões: uma região interior, onde os íons estão fortemente ligados (camada de Stern) e uma camada composta por íons atraídos pela carga da superfície através de força de Coulomb.

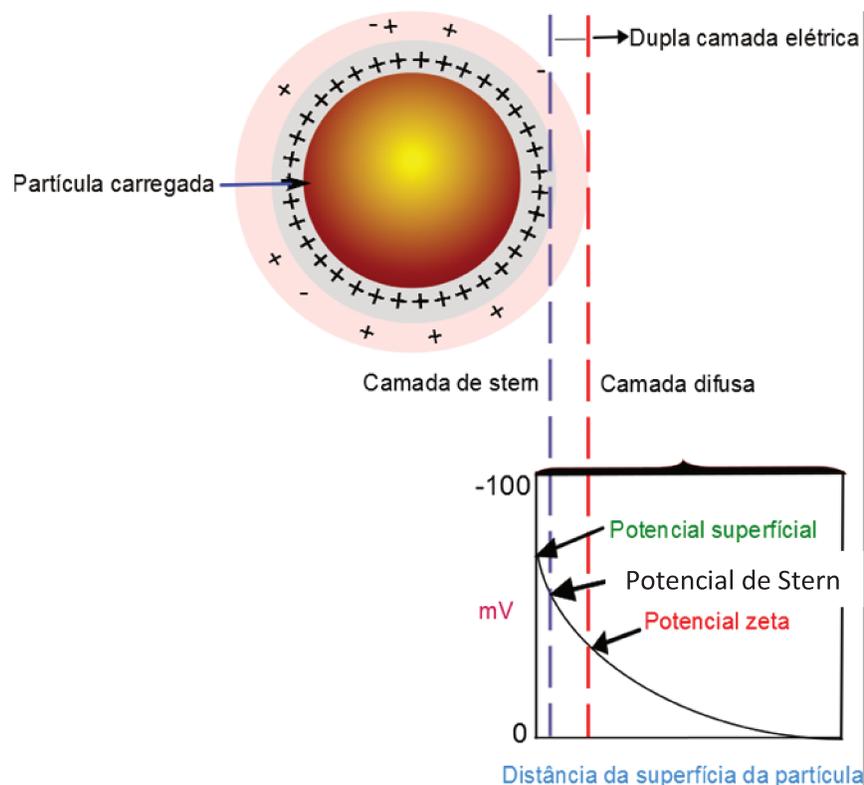


Figura 3.1. Esquema mostrando a dupla camada elétrica que circunda uma partícula em meio aquoso e a posição do plano de cisalhamento. O potencial zeta é o potencial elétrico no plano de cisalhamento.

Esta segunda camada é mantida próxima à superfície menos intensamente, pois é constituída por íons livres que se movem no fluido sob a influência da atração elétrica e do movimento térmico, ao invés de estarem firmemente

⁹⁵ Lameiras, F. S. *et al. Materials Research* **2008**, 11, 217-219

ancoradas, sendo chamada de camada difusa. Quando as partículas se movem através da solução, devido à gravidade ou a uma tensão aplicada, os íons se movem com elas.

A certa distância da partícula existe uma fronteira, além da qual os íons não se movem com a partícula. Essa fronteira é chamado de superfície de cisalhamento hidrodinâmico, ou plano de deslizamento (slipping plane), existindo em algum lugar dentro da camada difusa. O potencial zeta corresponde ao valor do potencial elétrico ao longo do plano de cisalhamento, entre as camadas carregadas. Quando todas as partículas apresentam um valor de potencial zeta muito negativo ou muito positivo, elas se repelem, o que resulta na estabilização da dispersão coloidal⁹⁶.

A eletroforese é a técnica mais empregada para se medir o potencial zeta de partículas. Nesta técnica, uma voltagem é aplicada através de um par de eletrodos presentes em ambos as extremidades de uma célula que contenha a dispersão das partículas. As partículas carregadas são atraídas para o eletrodo de carga oposta e sua velocidade é medida e expressa em unidade de força do campo, como as mobilidades destas é eletroforética. Com base no conhecimento da velocidade da partícula por unidade de campo elétrico, pode-se obter o valor do potencial zeta ao se empregar a equação de Smoluchowski (3.7), ou por meio da aproximação de Henry (3.8)

$$\zeta = \frac{\eta v}{ED\epsilon_0} \quad (3.7)$$

Em que: η é a viscosidade, $\frac{v}{E}$ é mobilidade eletroforética e ζ é o potencial zeta.

⁹⁶ Kaszuba, M.; Corbett, J. et al. *Phil. Trans. R. Soc. A* **2010**, 368, 4439–4451

$$\mu_e = \frac{2\varepsilon\zeta}{3\eta} f(ka) \quad (3.8)$$

em que ε representa a permissividade, η é a viscosidade do meio e $f(ka)$ é um fator de correção.⁹⁷

Para se medir o potencial zeta, foram empregadas amostras que de 0,05 mL do látex diluído em 4 ml de uma solução de cloreto de potássio (KCl) 10^{-3} ML^{-1} . Esta dispersão diluída foi colocada em uma cubeta de poliestireno acoplada um só eletrodo de paládio ou ouro sobre uma placa de acrílico. As análises do diâmetro efetivo e de potencial zeta foram efetuadas, sob temperatura ambiente, sendo utilizado um aparelho ZetaPlus (Brookhaven), e o software ZetaPlus v. 3.02. Cada amostra foi analisada em triplicata e os resultados mostrados representam as médias aritméticas das triplicatas.

3.3. Teor de componentes não-voláteis (NV %)

Esta determinação consiste na quantificação dos teores dos componentes não-voláteis dos látexes, através da análise gravimétrica, ao se colocar uma alíquota do látex de 3-5 gramas em um vidro de relógio, a qual é secada em estufa, sob temperatura igual a $110 \pm 1^\circ\text{C}$ até que não haja registro da variação da massa da amostra⁹⁸. As medidas foram realizadas em triplicata para todos os látexes sintetizados, sendo que os teores dos componentes não-voláteis foram determinados com o emprego da equação (3.9):

$$NV = \frac{\text{Massa da amostra seca}}{\text{Massa inicial da amostra}} \times 100 \rightarrow (3.9)$$

⁹⁷ Hunter, R.J. Zeta potential in colloid science principles and applications. 1st Ed. Academic press, London, **1981**, p71.

⁹⁸ Cox. K. Gravimetric determination of the nonvolatile content of paint. Consulta em setembro 26.2011, <http://www.terrificscience.org/lessonpdfs/Gravimetric.pdf>.

3.4. Teste de adesão

Os filmes foram preparados com o emprego de um extensor com abertura úmida de 100 μm , sobre o vidro e também sobre filmes de polietileno de baixa densidade (PEBD), aderidos ao vidro. A evaporação da água foi realizada sob condição ambiente. O teste de adesão foi realizado com filmes secos de látex, seguindo-se a norma ASTM D3359-87.⁹⁹ Esse teste consiste na produção de um gabarito com uma lâmina cirúrgica. Adere-se uma fita adesiva sobre essa grade quadriculada e através de um movimento rápido se puxa a fita adesiva. Após a realização desse procedimento, conta-se o número de quadrados que permaneceram no substrato, e se faz a classificação do grau de adesão do filme de látex.

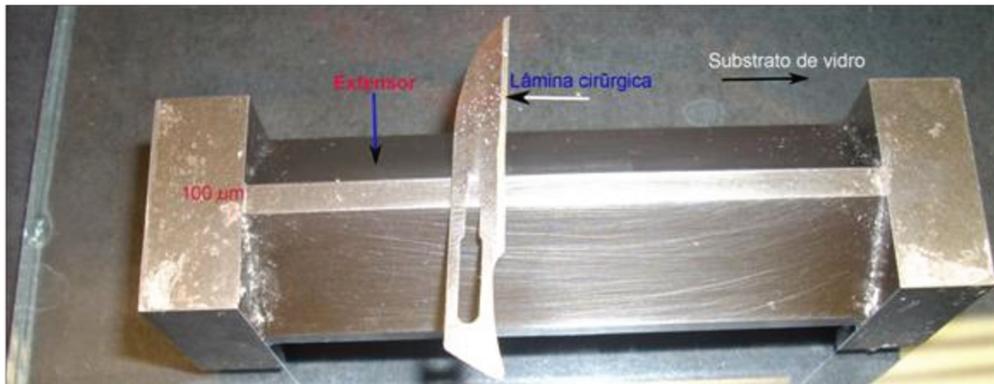


Figura 3.2. Extensor, lâmina cirúrgica e vidro para realizar o teste de adesão.

3.5. Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)

As medidas de FT-IR foram realizadas em filmes secos do látex, utilizando-se o equipamento Nicolet 520, com resolução de 4 cm^{-1} e com 64 varreduras por amostra.

⁹⁹ ASTM D3359: Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test

3.6. Análises térmicas (DSC e TGA)

Foi realizada a medição da massa de uma alíquota da dispersão do látex, a qual foi transferida para um recipiente hermético de alumínio. A análise foi realizada em um equipamento de DSC Q10, da TA Instruments®. O equipamento de DSC é equipado com um dispositivo de resfriamento e as medidas foram feitas entre -60 e 80 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} . A quantidade de água não-congelável e congelável foi calculada a partir da integral do pico endotérmico no termograma, considerando-se a quantidade total de água na amostra do látex e a entalpia de fusão da água pura ($333,5 \text{ J g}^{-1}$)¹⁰⁰. As equações (3.10) e (3.11) foram utilizadas para se calcular a fração de água.

$$m_{H_2O} = \frac{\Delta H_f (H_2O)}{333,5 \text{ J g}^{-1}} \times 1 \quad (3.10)$$

$$\%H_2O = \frac{m(H_2O)}{m(\text{amostra})} \times 100 \quad (3.11)$$

Em que: m_{H_2O} é a massa de água, enquanto que $\Delta H_f (H_2O)$ corresponde à entalpia de fusão da água.

Os termogramas da análise de TG foram obtidos com o emprego de um equipamento Universal V2.3C da TA instruments, sendo que as amostras foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} , sob atmosfera oxidante. Os perfis das curvas de TG obtidos ao longo de um intervalo de temperatura de: 0 - 600 °C.

¹⁰⁰ Lee, H. B.; Jhon M. S.; e Andrade, J. D. *Journal of Colloid and Interface Science* **1975**, 51, 225.

3.7. Determinação da densidade média através da centrifugação zonal com gradiente de densidade, associada à densitometria de espalhamento de luz.

A centrifugação em gradiente de densidade foi realizada do gradiente, sendo que o valor mínimo de densidade se refere à água pura, enquanto que o valor máximo se refere à solução de sacarose, a 20 % em massa, preparada pouco antes da centrifugação. A **Figura 3.3** mostra uma fotografia do misturador utilizado para a preparação do gradiente. No recipiente à direita, coloca-se a água deionizada pura, enquanto que do lado esquerdo é colocada a solução de sacarose, que nesse caso apresenta concentração igual a 20 %, em massa, estando os recipientes separados por uma válvula. Do lado esquerdo, há uma saída com tubo plástico que está acoplada a uma bomba peristáltica (Labconco), cuja vazão foi regulada para 1 mL min^{-1} .

No momento em que a bomba é acionada, abre-se a válvula que separa os dois recipientes que contêm a solução de sacarose e a água pura. Devido à redução no nível do lado da solução de sacarose, esse recipiente passa a receber água pura, que é rapidamente misturada, sob agitação.

A gradiente de densidade é então formada em tubo plástico de centrifugação de policarbonato, mantendo-se sempre a saída da solução logo acima da superfície, de modo a não haver perturbação do gradiente e da mistura das suas camadas. As amostras de $400 \mu\text{L}$ de cada dispersão foram centrifugadas até que houvesse uma boa separação entre as subpopulações, ou seja, até se atingir o equilíbrio isopícnico. A centrífuga utilizada para a centrifugação dos látices em gradiente de sacarose foi um equipamento Sorvall RC3B. Utilizou-se de 4000 a 5000 rpm, sob temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.



Figura 3.3. Equipamentos utilizados para a preparação de gradiente de densidade

Os tubos utilizados eram de policarbonato, da Sorvall, número 3243, com capacidade igual a 16 mL, com 18 mm de diâmetro e 100 mm de comprimento. Após serem centrifugadas as amostras foram fotografadas utilizando-se câmera digital Nikon, modelo Coolpix 4300. O nível de cinza, ao longo dos eixos dos tubos, foi determinado com a utilização dos aplicativos: Image Pro-Plus, versão 4,0 e Origin versão 8,0.

3.8. Microscopia eletrônica de transmissão(TEM)

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foi utilizada para se obter informações morfológicas dos filmes dos látexes. No microscópio eletrônico de transmissão um feixe de elétrons é transmitido através da amostra¹⁰¹. O princípio de funcionamento do microscópio eletrônico de transmissão é

¹⁰¹ Boynton, R.M.; *Encyclopedia of physical science and technology, measurements, techniques, and instrumentation*. 3rd Ed. pp 768-769

semelhante ao do microscópio óptico comum, havendo algumas diferenças, tais como: a radiação na região do visível é substituída por elétrons emitidos por um canhão ao invés de uma lâmpada, sendo que também há presença de lentes magnéticas no caso do microscópio eletrônico, ao invés de lentes de vidro.

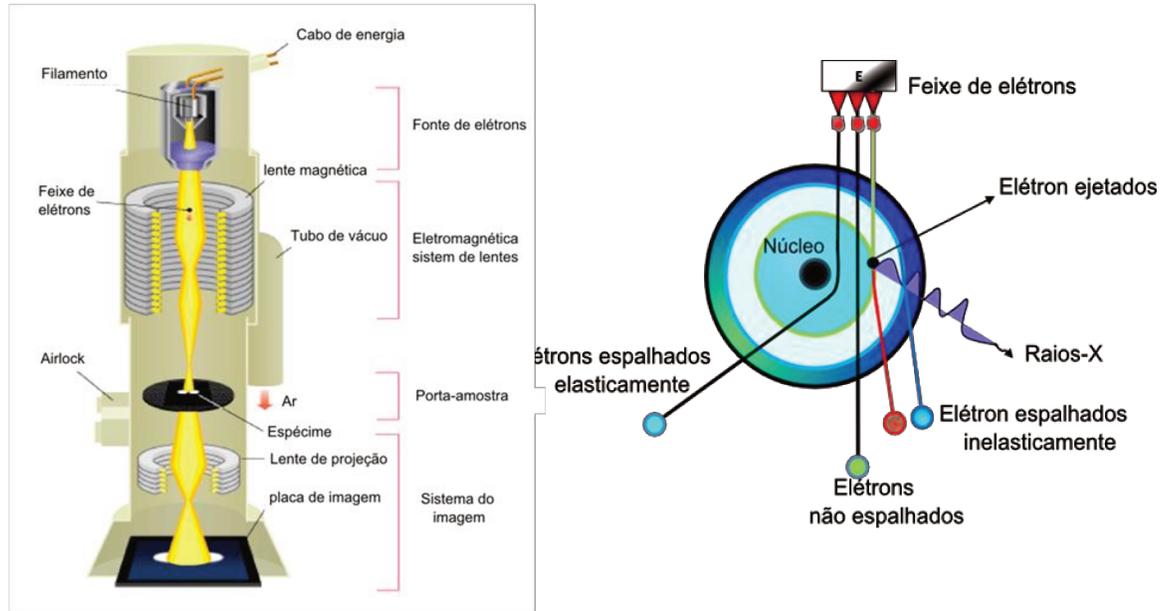


Figura 3.4. Esquema mostrando os principais componentes de um microscópio eletrônico de transmissão

A pressão na coluna do microscópio eletrônico deve apresentar valor muito baixo caso contrário, o caminho livre médio dos elétrons seria muito curto e os elétrons não atingiriam a amostra. A amostra também deve ser muito fina, de modo que o feixe de elétrons possa atravessá-la. O TEM é constituído basicamente por cinco componentes: canhão de elétrons, sistema de iluminação, porta-amostra, sistema de geração de imagem e detector de elétrons.¹⁰²

¹⁰² Wang, Z.L. J. Phys. Chem. B, **2000**, 104, 1153-1175

3.8.1. *Canhão de elétrons*

Em uma extremidade da coluna, o canhão fornece elétrons com elevada energia cinética o que permite que esses possam atravessar áreas finas da amostra. O canhão de elétrons consiste de uma fonte de elétrons, também conhecido como cátodo, apresentando um valor de potencial muito negativo, sendo rodeado pelo cilindro de Wehnelt e por um ânodo. Há duas possibilidades quanto à emissão de elétrons: emissão termiônica e a emissão por efeito de campo (field emission). Uma fonte termoiônica comum é um filamento de tungstênio com forma em V (hairpin).

Uma corrente elétrica contínua (CC) aquece o filamento a um valor de temperatura igual a aproximadamente 2700 K, quando ocorre a emissão de elétrons no vácuo, em um processo conhecido como emissão termiônica. Outra forma de ocorrer à liberação de elétrons a partir de um material é através da aplicação de um campo elétrico muito grande. Ao se empregar um fio de tungstênio muito fino (diâmetro $< 0,1\mu\text{m}$) e ao se aplicar um potencial de cerca de 1kV, pode ser gerado um campo elétrico igual a 10^{10} A m^{-1} , quando ocorre a emissão de elétrons por efeito de campo.^{103,}

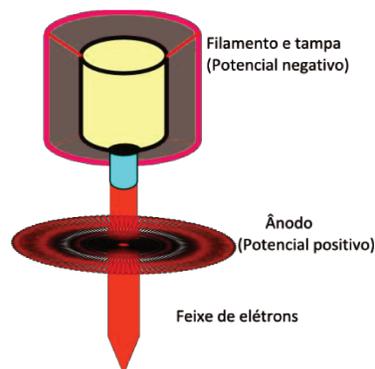


Figura 3.5. Canhão de elétrons

¹⁰³ Egerton, R.F. *Physical principles of electron microscopy, an introduction to TEM, SEM, AEM*. Springer, 2005

3.8.2. *Sistema de iluminação*

O sistema de iluminação é formado pelas lentes condensadoras e pela abertura dos condensadores, sendo que sua função é a de dirigir os elétrons da fonte até a amostra. Tipicamente um TEM utiliza um sistema de duas lentes no condensador: lente condensadora primária (C1) e lente condensadora secundária (C2), de modo que possa ser controlado o feixe incidente na amostra. Estas lentes trabalham de modo a controlar brilho, área iluminada, ângulo de convergência, α , do feixe sobre a amostra.¹⁰⁴ A principal função desse sistema é a de controlar o brilho da radiação na amostra, o que define a qualidade da imagem.

3.8.3. *Porta-amostra*

A porta-amostra do TEM incluem câmaras pressurizadas que permitem a inserção do suporte da amostra no vácuo, e que resultando num aumento mínimo na pressão em outras áreas do microscópio. A porta-amostra do TEM suporta a amostra no equipamento e direciona a região de interesse ao caminho do feixe eletrônico. Como o TEM pode operar em uma extensa faixa de ampliação, o porta-amostra é altamente resistente à tração mecânica, evitando deslocamentos e modo estático como no caso de valores tão baixos quanto poucos nm/minuto, e podendo efetuar movimentos de poucos μm /minuto, até mais μm /segundo com muito precisão.

¹⁰⁴ Peter J. Goodhew, Department of engineering, 2004-2012 University of Cambridge
<http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/tem/illumination.php> Consulta em 9/28/2011

3.8.4. *Sistema de imagem*

O sistema de geração de imagens consiste num outro sistema de lentes, constituído por: lente objetiva, lente intermediária e a lente projetora. A lente objetiva forma uma imagem da distribuição da densidade eletrônica ao longo da superfície da amostra. Um padrão de difração é formado no plano focal posterior da lente objetiva, sendo que a imagem se forma pela recombinação dos feixes difratados no plano da imagem de lente objetiva. As lentes projetoras e intermediária localizada abaixo da lente objetiva são empregadas para se focar e se ampliar o padrão de difração ou a imagem em uma tela fluorescente, a qual é capaz de converter o sinal eletrônico em luz visível.

A lente eletromagnética é constituída por uma bobina de fios de cobre no interior de um pólo de ferro. A corrente elétrica gera um campo magnético ao redor do pólo, o qual é empregado para se convergir o feixe de elétrons. Quando um elétron passa através de uma lente magnética, a configuração magnética de lente promove a convergência do feixe de elétrons em um movimento espiral.

O campo magnético gerado é heterogêneo, sendo menos intenso no centro do pólo e mais intenso nas proximidades do orifício da peça polar. Conseqüentemente, os elétrons localizados nas proximidades do centro são desviados menos intensamente que quando atravessam a lente longe do eixo, ou seja, elétrons perto do centro são menos fortemente desviados do que passam pela a lente longe do eixo.

Um processo comum na interação do feixe de elétrons com o campo magnética diz respeito aos feixes que estão inclinados com relação ao eixo, óptico, para estes a focalização não ocorre no local correto, fazendo com que a

imagem gerada esteja desfocada, segundo um processo conhecido como aberração. As aberrações são defeitos, os quais limitam o desempenho da lente. Os principais tipos de aberrações são: aberração esférica, aberração cromática e astigmatismo **Figura 3.6**.

A aberração esférica ocorre quando elétrons em trajetórias que estão mais distantes do eixo óptico sofrem desvios de maior magnitude em relação aos elétrons que passam próximos ao eixo. Como resultado deste processo, os feixes não são focalizados em um único ponto. Para se minimizar este efeito, aberturas são introduzidas no caminho do feixe, que são constituídas por furos circulares micrométricos presentes ao longo de discos metálicos. Essas aberturas reduzem o diâmetro do disco e barram os feixes que contribuiriam mais para distorções na imagem.

Os elétrons emitidos pelo filamento tungstênio apresentam dispersão em energia na faixa de 1 a 3 eV. Para LaB6 este parâmetro fica em torno de 0,5 a 2 eV e 0,2 a 0,5 eV para emissão por efeito de campo. Esta faixa resulta na presença de elétrons com diferentes energias respondendo à mesma força magnética. A lente magnética causa a deflexão dos elétrons de menor energia de uma maneira mais significativa que no caso dos elétrons de maior valor energético. Esta diferença de focalização em função da energia do elétron recebe o nome de aberração cromática. Assim como na aberração esférica pode-se encontrar uma região de menor confusão denominada disco de mínima confusão.

O astigmatismo ocorre quando elétrons no sentido de um campo magnético não uniforme espiralam em torno do eixo óptico. Esta imperfeição é causada por erros de usinagem, inomogeneidades no ferro da lente e a presença de sujeira nas aberturas. O tipo de defeito conhecido como astigmatismo pode

ser reconhecido através do estiramento da imagem ao longo de duas direções perpendiculares. O astigmatismo pode ser corrigido com um dispositivo chamado de estigmador, o qual aplica um campo magnético fraco suplementar para compensar as distorções da lente.¹⁰⁵

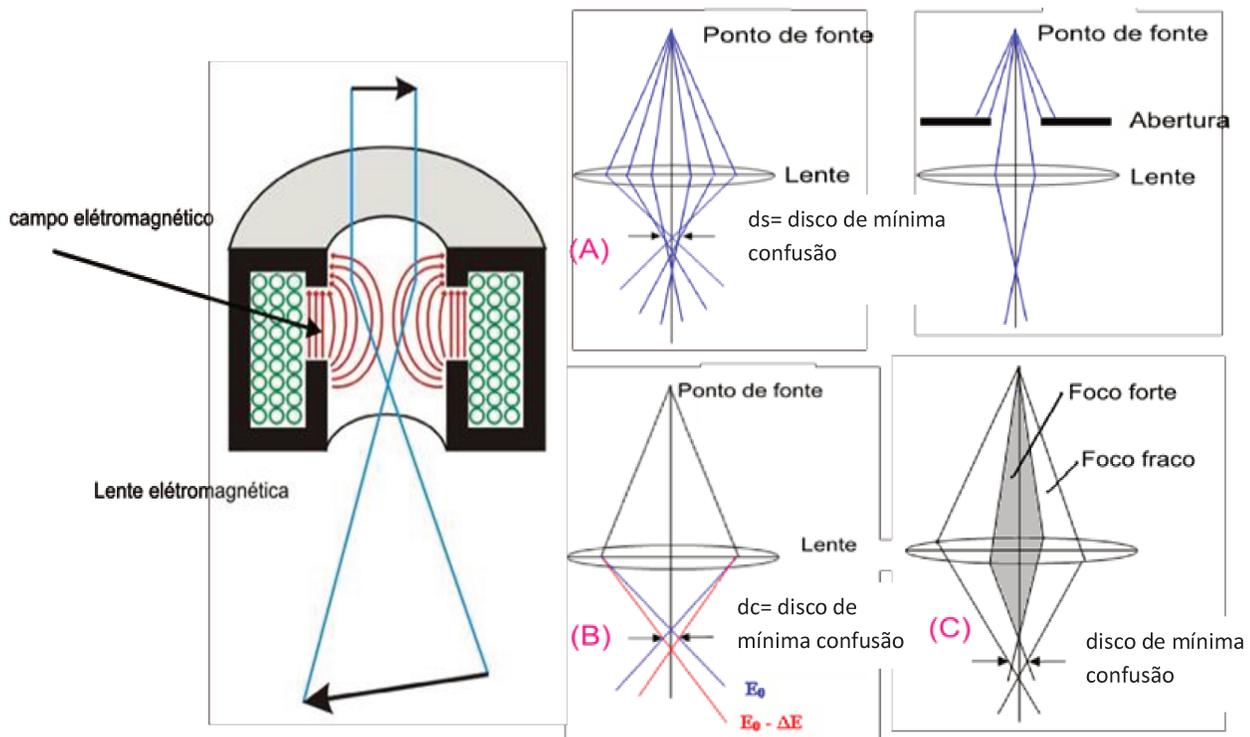


Figura 3.6. Tipos de defeitos presentes nas lentes eletromagnéticas: (A) aberração esférica, (B) aberração cromática, (C) astigmatismo.¹⁶

3.8.5. *Detector de elétrons*

Finalmente, a distribuição eletrônica de uma imagem ou de um padrão de difração é armazenada ou pode ser diretamente visualizada. Os tipos de

¹⁰⁵Hafner, B. *Introductory transmission electron microscopy primer*. http://www.charfac.umn.edu/instruments/tem_primer.pdf . consulta em setembro de 2011.

detectores empregados com essa finalidade são: detectores semicondutores, cintiladores fotomultiplicador/TV e Charge-Coupled Device (CCD).

O microscópio eletrônico de transmissão que foi empregado era da empresa Carl Zeiss, modelo CEM 902, e as amostras foram colocados em telas de cobre de 300 mesh, previamente recobertas com um filme fino de parlódio e de carbono amorfo. O TEM foi operado com tensão de aceleração de elétrons de 80 kV. As dispersões dos látexes foram examinadas a partir da deposição (10 μ L) sobre o porta-amostra do TEM.¹⁰⁶

3.9. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A morfologia da superfície do filme de látex foi analisada com o emprego de um microscópio eletrônico de varredura (SEM). O microscópio eletrônico de varredura (SEM) corresponde a uma técnica microscópica muito útil, em que há utilização de um feixe de elétrons para se obter imagens de amostras, com elevada ampliação.¹⁰⁷

Os elétrons são partículas carregadas que podem interagir com moléculas gasosas presentes no ar, exigindo, portanto, a existência de valores de pressão extremamente baixos, pois os elétrons poderiam se dispersar rapidamente, devido a colisões com outras moléculas, caso não existisse um vácuo. O sistema gerador do feixe de elétrons se localiza na topo da coluna do microscópio.

Este sistema gera o feixe primário de elétrons. No SEM, as lentes eletromagnéticas e as bobinas localizadas na coluna microscópio permitem os

¹⁰⁶ Neto, J.MM.; Monteiro, V.AR.; Galembeck, F. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1996**, 108, 89

¹⁰⁷ Cristiane, A.S.E.S. *Filmes compósitos de fosfatos de alumínio e látex: Morphologia e propriedades óticas*. Tese de doutorado, instituto de Química, Unicamp, **2009**

controles do tamanho, da forma e da posição do feixe de elétrons na superfície da amostra. Uma série de processos ocorre na interação do elétrons com a amostra.

Por esta razão o sistema de detecção do SEM consiste em diferentes tipos de sensores, sendo que cada um responde à energia e à emissão de partículas que ocorrem na amostra. Os sinais gerados pelo sistema de detecção são processados e permitem as realizações de manipulações eletrônicas adicionais da imagem no sistema de processamento do sinal. Finalmente, o sinal eletrônico é visualizado, podendo ser realizado o registro dos resultados por meios fotográficos ou magnéticos ou eletrônico.

3.9.1. Penetração dos elétrons através de um sólido

Quando elétrons acelerados colidem com um sólido, eles podem ser espalhados tanto elasticamente (pela interação eletrostática com núcleos atômicos), quanto inelasticamente (através da interação com elétrons atômicos), segundo um processo conhecido como *espalhamento*.

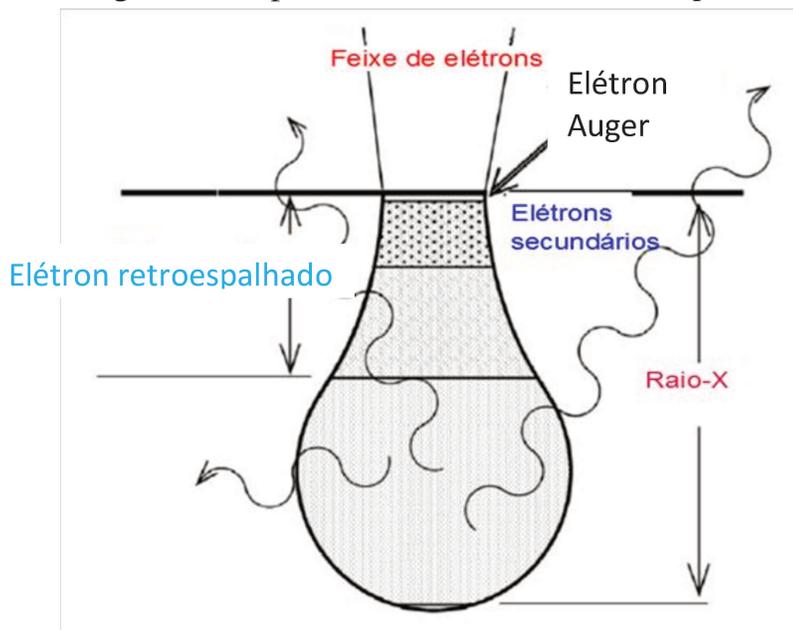


Figura 3.7. Esquema do volume de interação do feixe com a amostra. ¹⁶

Cada tipo de evento de espalhamento pode ser detectado, sendo que a interação do feixe primário de elétrons com a amostra resulta na formação de um vaso reacional (**Figura 3.7**), em forma de gota lacrimal, onde todos os eventos reacionais estão ocorrendo.

- *Espalhamento elástico*

O espalhamento elástico ocorre quando o feixe de elétrons primários é espalhado de tal forma que escapa de volta do espécime mas não atravessa a amostra. Os feixes de elétrons interagem com o campo elétrico do núcleo de um átomo da amostra, resultando em uma mudança na direção do feixe. Este é elasticamente espalhado, sendo defletido para fora da amostra, sendo que tais elétrons são chamados de elétrons retroespalhados (BSE). Os elétrons retroespalhados são os elétrons do feixe original e, portanto apresenta um elevado valor de energia, próximo a do feixe primário.¹⁰⁸

- *Espalhamento inelástico*

O espalhamento inelástico ocorre quando um feixe de elétrons interage com o campo elétrico de um elétron presente em um átomo da amostra. Em consequência dessa interação ocorre a transferência de energia para o átomo de amostra e a geração de elétrons secundários (SE). Os elétrons secundários também podem ser gerados por outros elétrons secundários. Elétrons secundários apresentam um nível energético mais baixo, podendo ser detectados quando são removidos nas proximidades da superfície do vaso reacional.

¹⁰⁸ John, J.B. *Electron microscopy principles and techniques for biologists*. 2nd Ed. Jones and Bartlett publishers, Canada, **1999-1992**

Se os elétrons primários interagirem com um elétron interno de um átomo, mais energia deve ser transferida de forma a possibilitar a excitação do elétron atômico a um nível de energia maior (a um orbital mais externo), sendo que um fóton de elevado valor energético pode ser emitido na forma de um fóton de raios-X. As características de comprimento de onda e os valores de energia de raios-X gerados são semelhantes com aqueles dos átomos a partir dos quais foram originados.

Estes valores de energia e de comprimento de onda são medidos e empregados para se identificar o átomo. Esta identificação do raio-x emitido por fluorescência do átomo fornece um mapa elementar para a amostra submetida à esta análise de espectroscopia de energia dispersiva no microscópio de varredura.¹⁰⁹ O equipamento utilizado para se realizar a observação morfológica dos látexes neste trabalho foi um microscópio eletrônico de varredura JEOL LV-JSM 6360.

As amostras observadas foram fixadas em porta-amostra metálicos, por meio de fitas com dupla face de carbono e que apresentavam adesivo líquido de grafite. Em seguida, as amostras foram recobertas com uma fina camada condutora constituída por uma liga de Au e Pd, empregando-se o metalizador MED 020 da Bal-Tec.

3.10. Microscopia de Força Atômica (AFM)

O microscópio de força atômica (AFM) também conhecido como o microscópio de força de varredura (SFM), é um instrumento empregado para se

¹⁰⁹ Micheal, D and Adaskaveg, J.E. Introduction to the scanning electron microscope, theory practice and procedure. **1997**. Disponível <https://imf.ucmerced.edu/downloads/semmanual.pdf>. consulta em outubro de 2011.

realizar varreduras ao longo das superfícies de amostras. Quando a sonda varre a superfície da amostra, as forças de atração e/ou de repulsão entre a ponta e a amostra podem causar um desvio de uma ponta fina presente no equipamento, a qual realiza a varredura. Dentre essas forças podem ser mencionadas as forças dispersivas ou de van der Waals, além da força eletrostática. A deflexão causada por essas forças é medida graças ao emprego de uma radiação laser, cujo feixe é refletido em fotodiodos.¹¹⁰

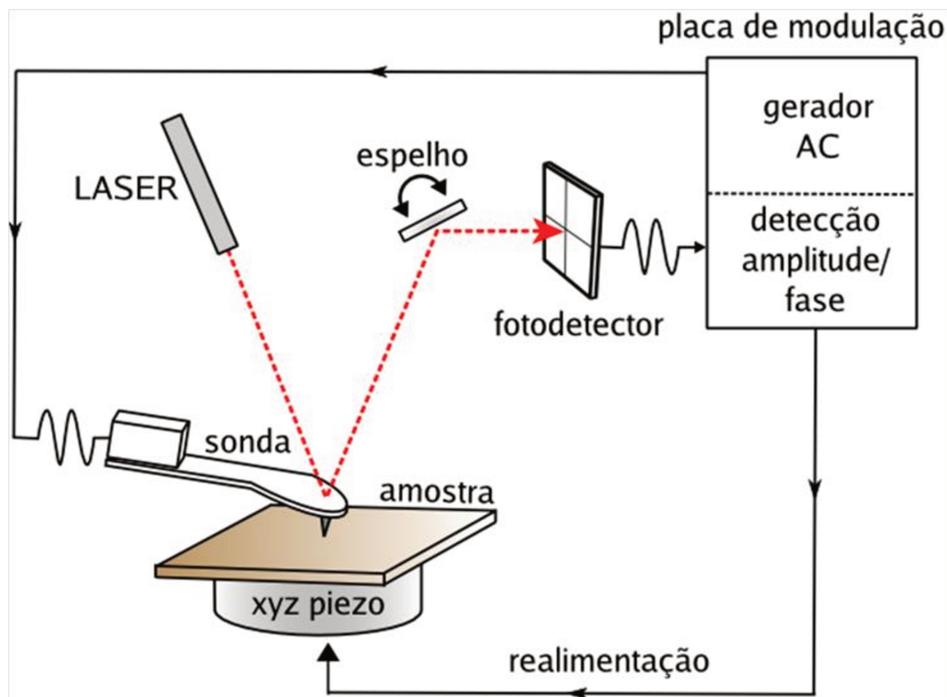


Figura 3.8. Representação esquemática da disposição dos componentes básicos de um microscópio de força atômica.

Quando há variação da deflexão um dos fotodiodos pode coletar mais ou menos luminosidade, gera-se então um sinal elétrico modulado, o qual é processado. Esta informação é então enviada a um scanner, o qual controla a

¹¹⁰ Bowen, W.R and Nidal, H. *Atomic force microscopy in process engineering*. 1st Ed, 2009, Elsevier.P. 2-3

altura da sonda enquanto ela se move sobre a superfície. Com base nessa variação de altura, obtém-se uma representação tridimensional da topografia da amostra.¹¹¹

3.10.1. Modos de varredura

Os modos de realização da varredura incluem o modo estático, denominado modo de contato. Neste método, a sonda permanece em contato constante com a superfície da amostra, enquanto que nas técnicas dinâmicas, a ponta delgada pode sofrer oscilação, como no modo intermitente ou como no caso do modo sem contato.

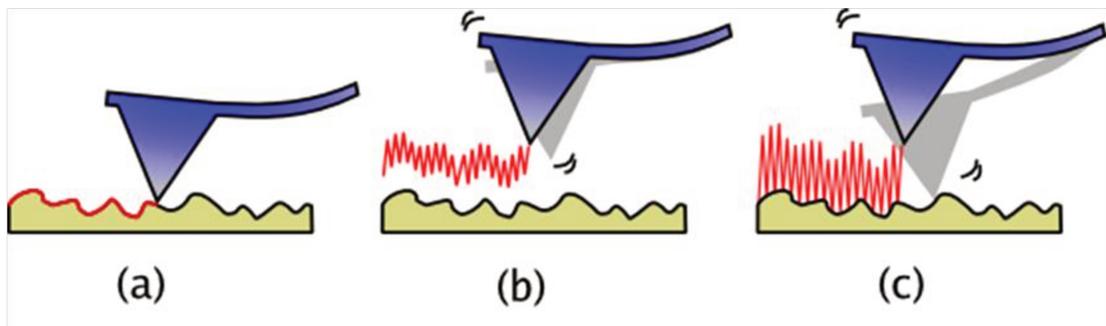


Figura 3.9. Representação esquemática dos modos de varredura em AFM: (a) Contato, (b) Não contato, e (c) Contato intermitente.⁹⁶

- **Modo de contato**

Neste método, as interações ponta-amostra se associam com uma força constante, o que favorece que a deflexão da ponta se relacione a um valor constante. A natureza das interações entre a sonda e superfície da amostra pode ser avaliada graças à atuação da ponta, devendo ser destacado que o dispositivo

¹¹¹ Sergei, N.M and Darrell, H.R. *Annu.Rev.Mater.Sci* **1997**, 27, 175-222

de varredura (scanner) desloca a sonda com o intuito de manter a deflexão original da ponta.

O valor da força (constante) é calculado através da Lei de Hooke equação (3.12). Esta equação relaciona a força (F), a constante de força (K) e a deflexão sofrida pela ponta (Z). Os valores típicos da constante de força variam dentro da faixa de 0,01-1,0 N / m. No caso do modo de contato, as velocidades de varredura são as mais rápidas, mas há possibilidade de que a superfície da amostra possa ser deformada.¹¹² Uma outra característica ímpar é que esse modo é o único com o qual pode ser lograr resolução atômica.

$$F = - K.Z \quad (3.12)$$

- **Modo de contato intermitente**

Nesse modo, a ponta oscila nas proximidades de seu valor fundamental de ressonância. Um componente piezoelétrico, presente acima da ponta, é empregado para se ajustar à amplitude de oscilação da sonda que varre toda a superfície. São medidos os desvios na frequência de oscilação ou da amplitude da oscilação, graças ao estabelecimento das interações entre a sonda e a superfície, fornecendo informações sobre a superfície do material e com relação aos tipos dos materiais presentes na amostra.

Este método é mais brando que o modo de contato, pois a ponta não é arrastada ao longo da superfície, exigindo-se mais tempo para a realização da digitalização. Além disso, esse método também tende a proporcionar maior resolução lateral do que no caso do modo de contato.

¹¹² Paulo S. P. Herrmann *et al.* *Polímeros: Ciência e Tecnologia* . Out/Dez - 97

- **Modo de não contato**

No caso do método não contato, a ponta oscila ao longo de um valor ligeiramente maior ao de sua frequência de ressonância, sendo que o valor associado a essa frequência é reduzido quando a ponta se aproxima da superfície. Quando as forças associadas com a interação entre o material e a ponta passam a influenciar nas medidas. A distância média entre a ponta e amostra é medida quando a frequência de oscilação ou a amplitude é mantida constante, podendo ser obtida uma imagem da superfície.

Neste método, é pequeno o valor da força que se relaciona com a interação entre a ponta e a superfície da amostra, o que estende a vida útil da ponta. Todavia, a resolução obtida não é muito grande, ao menos que a amostra seja mantida em vácuo.¹¹³

Amostras para AFM foram preparadas colocando 0,02 a 0,1 μL dos látexes M12, M41, UNO, UN23, M1 e MS4 de forma a se obter um filme seco com espessura média de 400 nm sobre mica deixando secar a temperatura ambiente. As amostras foram analisadas após a 24 horas, uma semana e um mês da secagem.

¹¹³ Rezende, C A.; Gouveia, R F.; Maria, C. da Silva.; and Galembeck, F. *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, 21, 263002

Capítulo 4

Resultados e discussão

4. Resultados e discussão

Algumas propriedades dos látexes obtidos por copolimerização de estireno, acrilato de butila e ácido acrílico estão na **Tabela 4.1**. Os látexes foram preparados com a mesma composição monomérica e sob as mesmas condições experimentais, mas sendo empregados diferentes tensoativos não-iônicos derivados etoxilados de nonilfenol, álcool laurílico e álcool oléico, apresentando quantidades de grupos EO iguais a: 4 e 100, 23 e 20, respectivamente. Foi também usado o tensoativo aniônico, dodecilsulfato de sódio (SDS).

Os látexes obtidos com álcoois etoxilados formaram dispersão de baixa viscosidade. O produto obtido com o NP(EO)₁₀₀ (Renex 1000) é translúcido e viscoso. Os obtidos com o Renex 1000 e com a mistura de Renex 40 e 1000 eram muito viscosos. Os látex de Renex 40 em mistura com SDS, não foi viscoso durante a preparação de pre-emulsão. **Tabela 4.1** mostra que a mudança no tipo de tensoativo afeta propriedades dos látexes e também dos filmes obtidos por secagem destes.

4.1.1. Caracterização das partículas de látexes (diâmetro efetivo e polidispersidade).

Os resultados das medidas de diâmetro efetivo de partículas dos látexes: UNO, UN23 e M1 evidenciam que os tensoativos puros com cadeias mais longas constituídas por unidades de óxido de etileno resultam em partículas

com menor diâmetro efetivo. A comparação entre os látexes M41 e M12 indica que a quantidade de tensoativo de cadeia longa com óxido de etileno também influencia o diâmetro efetivo das partículas, de acordo com resultados de Murakami ¹¹⁴ e com outros resultados de literatura.^{115,116} Os tensoativos etoxilados com longas cadeias têm maior poder de solubilização de monômeros do que aqueles com os mais curtos, e exibem também alta tendência para formar micelas.¹¹⁷ O aumento da viscosidade foi mais pronunciado no látex de cadeia etoxilada longa, sendo que uma menor viscosidade foi observada no látex sintetizado usando mistura do tensoativo aniônico (SDS) e do não-iônico com cadeia etoxilada com comprimento igual a 4.

Tabela 4.1: Propriedades do látex preparado com tensoativos não-iônicos: teor de compostos não-voláteis, diâmetro de partícula, potencial ζ , diâmetro efetivo e adesão da superfície seca.

Tensoativo		Código do látex	HLB	Diâmetro efetivo (nm)	Polidispersidade	Potencial ζ (mV)	Teste da adesão seca	Não voláteis (%)
Cadeia hidrofóbica	Número de grupos EO							
Nonilfenol	4+100 0,018+0,002(molar)	M12	9,9	180	0,200	-52	1B	40
Nonilfenol	4+100 0,01+0,01(molar)	M41	14	63	0,08	-18	1B	37
Oléil	20	UNO	15,3	148	0,122	-49	0B	48
Lauríl	23	UN23	16,9	128	0,220	-53	0B	58
Nonilfenol	100	M1	19	54	0,006	-10	0B	32
Nonilfenol+ SDS	4+SDS 0.01+0.01 (molar)	MS4	24,4	108	0,146	-58	3B	46

¹¹⁴Murakami, M. M.; Ponzetto, E.; Rosa, Fabio; Galembeck, F.; Abrafati **2005** - *Congresso Internacional de Tintas*, (14/09/2005 a 16/09/2005), São Paulo, SP, Brasil, Oral: "Controle de propriedades de látex estireno-acrílicos através do tensoativo".

¹¹⁵Carsten, H.; Ivan, R.; *et al. Progress in Organic Coatings* **1999**, 35, 69-77

¹¹⁶ Emélie, B.; Schuster, U. e Eckersley, S. *Progress in Organic Coatings* **1997**, 34 49-56.

¹¹⁷Ana, M.F. *et al. PCI* August 1, 2007. Disponível Consulta 12/2/2011

http://www.pcimag.com/Articles/Feature_Article/BNP_GUID_9-5-2006_A_1000000000000154068

Quando o parâmetro HLB diminui, ocorre uma diminuição da solubilidade dos tensoativos em meio aquoso ¹¹⁸ o que significa que as moléculas dos tensoativos adsorvem mais fortemente nas superfícies das partículas, mas também solvatam-se menos o que explica a redução da viscosidade. Com relação a tal arranjo de moléculas de tensoativo, deve ser destacado que a hidrofiliabilidade é o caráter preponderantemente responsável pelo incremento na viscosidade do látex constituído por cadeias etoxiladas longas.¹¹⁹ Os resultados da polidispersidade não apresentaram correlação com HLB do tensoativo.

Tabela 4.2: Índices de adesão segundo as normas da ASTM D-3359-87

CLASSIFICAÇÃO	RESULTADO
5B	As extremidades dos cortes são lisas e nenhum dos quadrados do látex foram destacados.
4B	Pequenas descamações do filme são destacadas nas intersecções; menos de 5% da área é afetada.
3B	Pequenas escamas do filme são destacadas nas extremidades e nas intersecções dos cortes. A área afetada é de 5 a 15% do látex.
2B	O filme descamou ao longo das extremidades e em partes dos quadrados. A área afetada é de 15% a 35% do látex.
1B	O filme descamou ao longo das extremidades dos cortes e os quadrados foram completamente destacados. A área afetada é de 35% a 65% do látex.
0B	Destacamento acima de 65%.

Resultados semelhantes foram observados por Murakami *et al.*, os quais estão presentes em um trabalho publicado.¹⁰² Murakami *et al.*, também sintetizou uma série de látexes com diâmetros de partículas entre 50 e 700 nm, utilizando as mesmas variáveis sintéticas, alterando somente o tipo de tensoativo que foi empregado. Com base nesses resultados, juntamente com resultados

¹¹⁸ Mamadou, S.D.; Linda, M.A.; and Walter, J.W.; Weber, J. *Environ. Sci. Technol* **1994**, 28, 1829-1837

¹¹⁹ Zhu, X.; Jiang, X.; Zhang, Z.; Kong, X.Z. *Progress in Organic Coatings* **2008**, 62, 257

relacionados com as medidas do diâmetro efetivo das partículas, evidencia-se que se pode sintetizar um látex com um diâmetro efetivo de partículas desejado, fazendo uma escolha apropriada do tensoativo. Os índices de adesão são apresentados na **Tabela 4.2**.

4.1.2 Potencial ζ

Todos os látexes apresentam potencial ζ negativo, as partículas migram em direção a um eletrodo positivo devido ao excesso de cargas negativas. Essa carga negativa é proveniente de grupos acrilato incorporados à cadeia e de grupos sulfato provenientes do iniciador e fixados na extremidade de cada cadeia por onde se iniciou a polimerização.^{120,121} Nos casos dos látexes M1 e M41, o módulo do potencial ζ foi menor, evidenciando que a maior quantidade de (EO)₁₀₀ reduziu o potencial elétrico no plano de cisalhamento das partículas dos látexes. Isso pode ser entendido considerando que os tensoativos com (EO)₁₀₀ adsorvidos às partículas formam uma espessa camada exterior ao polímero, mas ligado fortemente a ele. Portanto o potencial ζ é medido mais longe da superfície das partículas, sendo, portanto menor, em módulo.

Os látexes preparados com uma mistura de SDS com um tensoativo não-iônico apresentaram valores de potencial ζ mais negativos. Tal redução no valor do potencial ζ pode ser justificada graças à presença dos grupos sulfato do tensoativo aniônico.^{122,123,124}

¹²⁰ Keszlarck, A.J. Influência da variação dos agentes emulsionantes na heterogeneidade de filmes de látexes. Tese de doutorado, Instituto de química, Unicamp, 2002.

¹²¹ Ding, T.; Daniels, E. S.; El-Aasser, M. S.; Klein, A. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 99, 398.

¹²² Betina, G.Z-R.; Elenara, L-S, Henri C.; Eric. C.; Redouane B.; Valdir S. *Materials Science and Engineering C* **2008**, 28, 526 – 531

¹²³ Kazuhiko, K.; Hideyuki, I. et al. *Langmuir* **1989**, 5, 1258-1261

¹²⁴ Wyn, B.; and Jianxy Z. *Macromolecules* **1993**, 26, 2711-2715

Os menores valores do potencial ζ foram obtidos com as partículas de menores diâmetros, portanto estas devem ter carga menor que as outras. Valores pequenos do potencial ζ nos látexes M41 e M1 são justificados devido à elevada área superficial das partículas pequenas. Supondo que a concentração total de íons por unidade de massa de polímero é a mesma, em todos os látexes, a concentração por partícula é menor quando a área é maior. Os teores de sólidos não apresentaram nenhuma tendência com relação aos tensoativos.

4.2. Caracterização espectroscópica (Análise de FT-IR)

Os espectros de FT-IR foram obtidos logo após a preparação das partículas de látex e estão representados na **Figura 4.2**. Os espectros na região do infravermelho dos filmes de látex são muito similares em algumas regiões espectrais, ou seja: 1740-1728 e 1680-1620 e 1450-1455, mas apresentam diferenças nítidas em outras regiões. O látex M41 apresenta uma banda associada a um valor de absorbância de grande magnitude na posição 1492 e 1452, enquanto que as demais amostras apenas apresentaram fracos sinais refletindo a deformação da ligação C-H do anel benzênico monossustituído e de deformação angular C-H para o BA.¹²⁵ Semelhante à degradação térmica da amostra M41 mostra um passo de degradação adicional atribuída à cadeia poli acrilato de butilo. Possivelmente este pico intenso pode ser devido à quantidade significativa de poli acrilato de butilo.

As bandas de absorção na região de 1450 cm^{-1} até 1455 e 1493 cm^{-1} representam a deformação angular C-H para o BA.¹²⁶ Jing Hu et al. mostraram que as vibrações C=C apresentam picos de absorção na região de 1620-1680

¹²⁵ Yuan, Y.; Siegmann, A.; and Narkis, M. *Journal of Applied Polymer Science*, **1996**, 60, 1475.

¹²⁶ Hua, H.; Dube, M. A.. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2001**, 39, 1860.

cm^{-1} para os monômeros do ácido acrílico e do acrilato de butila. Como não foram vistos picos entre $1620\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$, deduz-se que todos os monômeros foram convertidos durante a polimerização.¹²⁷ As bandas em 1601 , 1452 , 1492 e 698 cm^{-1} são atribuídas à deformação e vibração do esqueleto de C-H em poliestireno.¹²⁸

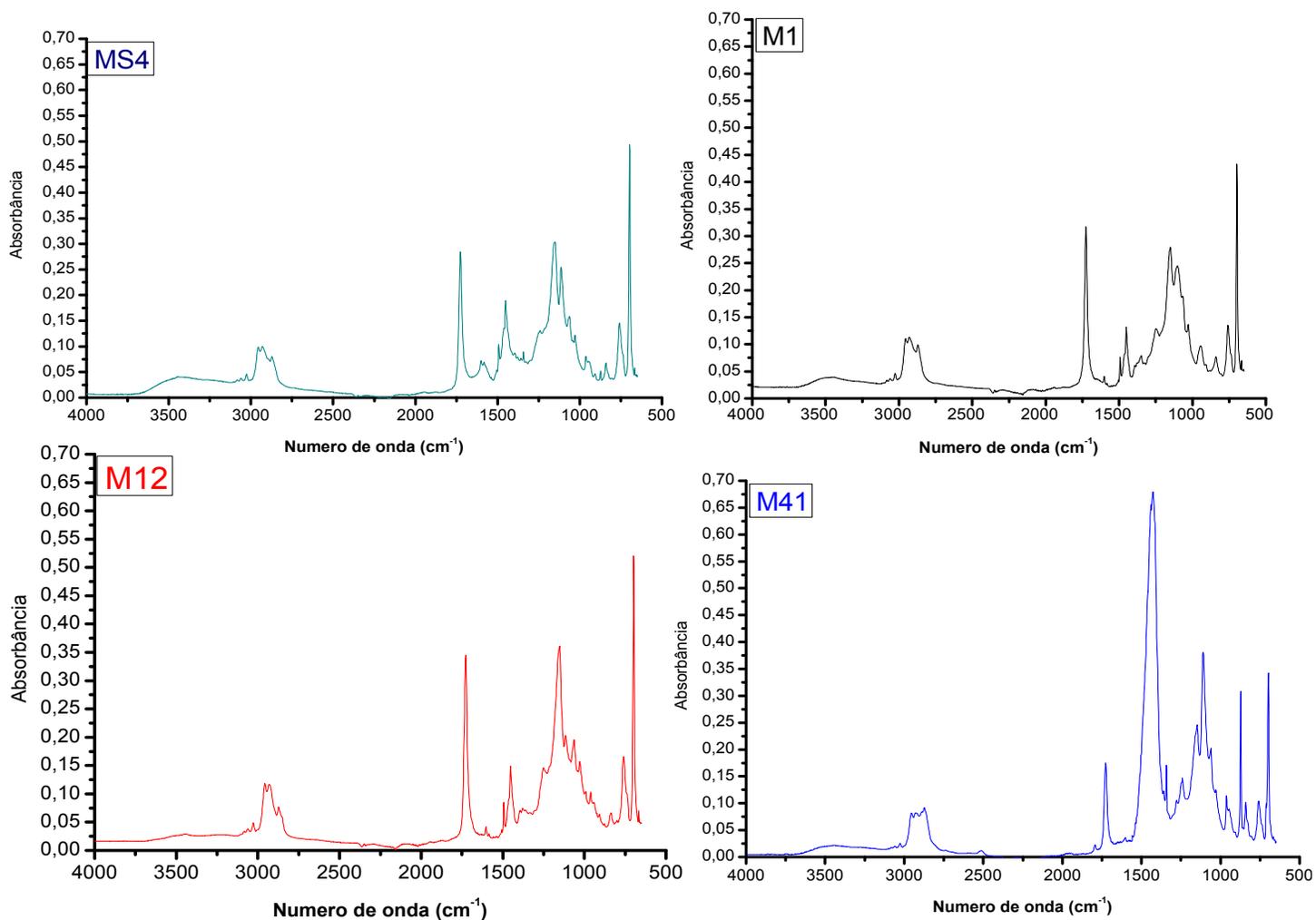


Figura 4.2. Espectros de infravermelho dos látexes.

¹²⁷ Hu, J.; Ma, J.; Deng, W. *European Polymer Journal* **2008**, 44, 2695.

¹²⁸ Halina, K.; Agnieszka, F.; Aleksandra, S. *Polymer Degradation and Stability* **2008**, 93, 1259–1266

Tabela. 4.3. Números de onda e respectivas atribuições

Número de onda/cm⁻¹	Atribuições^{1, 1,1}
3700-2400	Estiramento O-H (presença de ligações de hidrogênio)
3084, 3061, 3027	Estiramento C-H em anel aromático
3000-2800	Estiramento C-H simétrico e assimétrico do grupo metila ou do metileno (banda intensa)
2956, 2934, 2874	Estiramento C-H em composto alifático
2500-2000	Estiramento vibracional associado com a dupla ligação
1870-1550	Estiramento da carbonila
1730	Estiramento C=O de ésteres
1690-1630	Estiramento C=C de olefinas
1647	Estiramento C=O do ácido carboxílico
1570,1600	Estiramento C=C de compostos aromáticos
1493	Estiramento axial C=C do anel aromático e deformação angular C-H do Acrilato de butila
1453	Estiramento de C=C do anel aromático
1360, 1380	Dobramento vibracional do grupo CH ₃
1270-1150	Estiramento no éster alifático O=C-O-C
1140-1080	Estiramento C-O-C em éster alifático

Uma banda de absorção intensa na região de 1728 até 1740 cm^{-1} indica a presença de uma banda associada com o estiramento C=O do acrilato de butila e a ácido acrílico.¹²⁹

As diferenças observadas em algumas regiões espectrais também podem ser explicadas graças às diferenças entre as configurações das cadeias poliméricas ou conforme o ambiente dos monômeros dentro das partículas.

4.3. Análise térmica

4.3.1. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Os termogramas de DSC obtidos para as diferentes dispersões de látexes estão apresentados na **Figura 4.3.2**. Nestes termogramas, pode-se observar um pico endotérmico principal, que passa por um máximo em 5,0 °C, e é atribuído á fusão da água.

O látex M1 apresenta um segundo pico endotérmico em um valor de temperatura igual à aproximadamente -14,33 °C, sendo que este tipo de pico é chamado de pico secundário. Estes picos endotérmicos são atribuídos à água fortemente associada às partículas de látex.^{130,131} Geralmente, os estados da água presente nestes polímeros (látexes) podem ser dividido em três categorias, ou seja: a água congelável ligada (congela a uma temperatura inferior ao ponto de congelamento usual), a água livre (pode se congelar no ponto de

¹²⁹ Sepideh, K.; Ali, R.; Mahdavian, W.B.; Mohsen, A.; *Journal of Colloid and Interface Science* **2009**, 336, 872–878

¹³⁰ Wenbo, L.; Feng, X.; Rongshi, C. *Polymer* **2005**, 46, 12026–12031

¹³¹ Sajjad, H.; Soo-Young P.; and Shin-Hee L. *Soft Matter* **2008**, 4, 485–492

congelamento usual) e a água não-congelável ligada (não pode se congelar) ¹³² confirme o esquema mostrado na **Figura 4.3.1**.

O pico endotérmico secundário corresponde à "água congelável ligada" (água Y) que está presente ao longo das interfaces partícula-água; o pico endotérmico principal corresponde à "água livre" (água X), que não interage com as cadeias moleculares. Ao se subtrair a área correspondente a estes dois picos, da que seria obtida ao se considerar a água total do sistema. Pode se determinar a "água ligada não-congelável" (água Z), que corresponde à água presente no interior nas cadeias moleculares. ^{133,134}

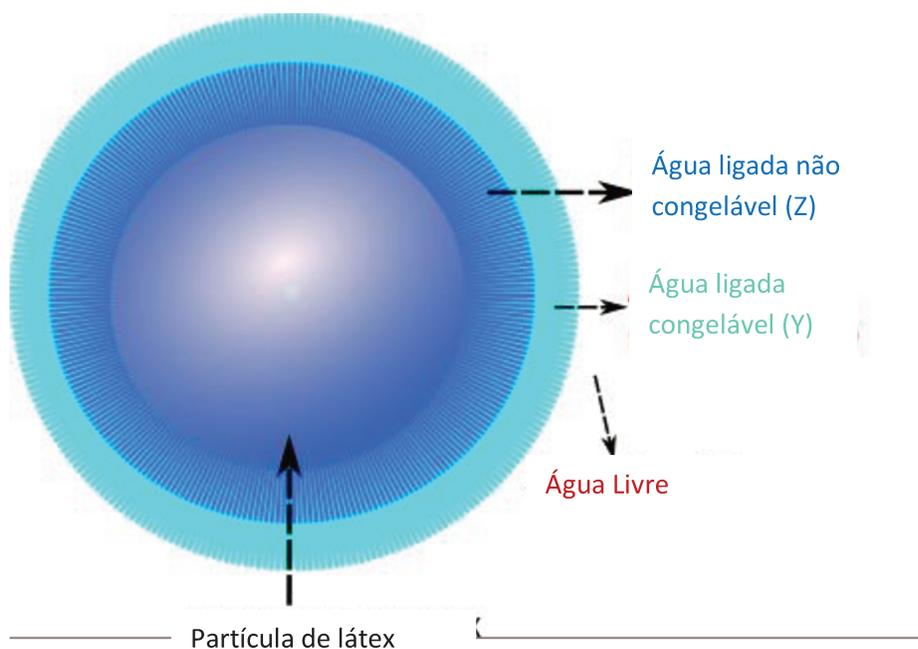


Figura 4.3.1: Esquema adaptado com os três tipos de água presentes na superfície de uma partícula de látex.

¹³² Khalida, M.N.; Agnelya, F.; Yagoubib, N.; Grossiorda, J.L.; Couarrazea.; G. *European Journal of Pharmaceutical Sciences* **2002**, 15, 425–432

¹³³ Yamauchi, T.; Hasegawa, A. *J. Appl. Polym. Sci* **1993**, 49, 1653.

¹³⁴ Kurita, O.; Fujita, R.; Isikawa, O.; Katsuhiko T. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1999**, 153, 471

Cálculos realizados com os resultados de DSC para os vários terpolímeros estão indicados na **Tabela 4.3.1**. As temperaturas de fusão mais elevadas, relacionadas com os picos endotérmicos principais foram observadas nas amostras: M12, MS4, M41, M1, UN23 e UNO, cujos valores foram iguais a: 5,0; 3,4; 4,3; 4,5; 3,6 e 3,5 °C, respectivamente, sendo atribuídos à água livre (água X). Um pico de temperatura mais baixo só é observado na amostra M1, a -14,33 °C, sendo atribuído à água congelável ligada (Y).

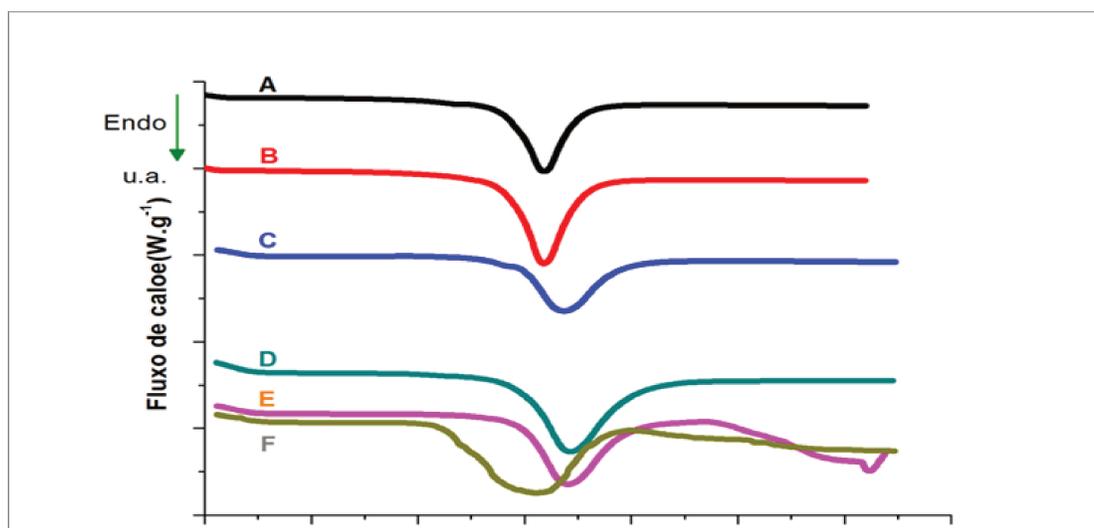
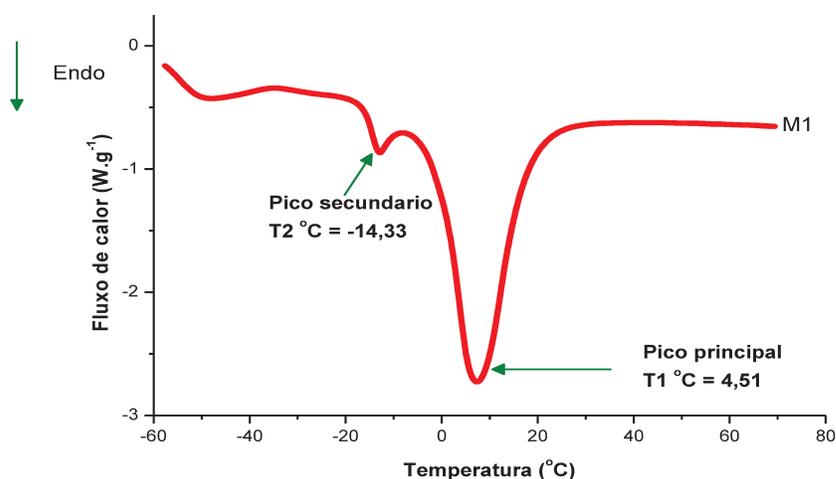


Figura 4.3.2: Termogramas das dispersões de látex. Legenda: (A, M12) (B, M41) (C, UNO) (D, UN23) (E, M1) (F, MS4).

Este resultado difere de resultados de Murakami et al., os quais não constataram a presença de água congelável ligada (Y) a látexes sintetizados com todos os tensoativos derivados de nonilfenol.¹⁰² Esperava-se por causa da natureza hidrofílica do tensoativo SDS a presença da água ligada mas não foi observada no látex MS4 sintetizado com a mistura de tensoativos aniônico e não-iônico.

Em comparação com os outros látexes, maior quantidade de água não-congelável ligada foi constatada no látex MS4. Kurita observou que quando a concentração do tensoativo aniônico dodecilbenzeno sulfonato de sódio aumenta, a quantidade da água não-congelável ligada também aumenta no terpolímero (estireno-butadieno-metil metacrilato-ácido acrílico). Os resultados obtidos com a técnica de DSC indicam diferenças entre as quantidades dos diferentes tipos de água, mas estas não são muito significativas. A porcentagem de água livre é quase igual em todos os látices.

Tabela 4.3.1. Propriedades térmicas e tipos de água presentes nos látexes produzidos									
Látex	Tensoativo (Mol)			ΔH_f (J.g ⁻¹)	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	Fração de água livre (X) (%)	Água congelável (Y) (%)	Água não- congelável (Z) (%)
	Renex 1000	Renex 40	SDS						
M12	0,018	0,002		188	5	-	93	-	7
M41	0,01	0,01		186	4	-	91	-	9
UN23				257	4	-	92	-	8
UNO				186	4	-	95	-	5
M1	0,02			161	5	-14	92	0,438	8
MS4		0,01	0,01	166	3	-	91	-	9

ΔH_f = Entalpia de fusão da água livre;

T₁ = Temperatura máxima no pico principal;

T₂ = Temperatura no pico secundário (água de ligação).

4.3.3. Análise termogravimétrica (TG)

A **Figura 4.3.3**, apresenta as curvas termogravimétricas dos copolímeros, obtidas em atmosfera inerte. Elas indicam a existência de um mecanismo degradativo constituído por várias etapas diferentes.

As amostras dos látex: M12, M41, UNO, UN23, M1, e MS4 indicam a perda de massas segundo, 3, 4, 3, 3, 2 e 4 etapas, respectivamente, sendo que os perfis das perdas são diferentes. A **Tabela 4.3.3** indica as faixas de temperaturas de perda de massa e as respectivas porcentagens de perda de massa determinadas a partir dos termogramas das amostras, enquanto que a **Tabela 4.3.4**, indica a faixa de temperatura máxima.

No primeiro evento térmico, uma maior perda de massa foi observada na amostra M1, em comparação com os outros látexes, seguida pelas perdas relacionadas com as amostras M41 e M12, respectivamente como mostrado na **Tabela 4.3.3**. Com respeito ao primeiro evento térmico, a menor perda de massa foi observada nas amostras UN23 e UNO, seguida pela amostra MS4.

O primeiro evento térmico de M1 pode ser atribuído à eliminação de compostos voláteis, tais como monômeros que não tenham reagido, incluindo-se a água. Para todas as outras amostras os dois primeiros eventos térmicos podem ser atribuídos à presença de compostos voláteis e da água, sendo que o primeiro evento térmico pode ser atribuído à presença de compostos voláteis, tais como os monômeros que não reagiram e à água livre.

O segundo evento térmico pode ser atribuído à perda de água, pois a temperatura associada com o início do processo degradativo apresenta um valor mínimo igual a 100 °C, sendo que tal processo termina em um valor máximo de

temperatura igual a 119 °C.^{135,136} As diferenças observadas entre os diferentes polímeros quanto a essas faixas de temperatura podem ser justificadas graças à dessorção de ambos, sendo que a água pode estar adsorvida fisicamente e quimicamente.

Considerando-se que a energia de ativação para o processo de dessorção física se encontra na faixa de 30-40 kJ/mol, este processo pode começar a ocorrer sob um valor de temperatura inferior ao valor relacionado com a ebulição da água (100 °C).¹³⁷ Staszczuki et al. relataram que há de dois a três pontos de inflexão na curva de TG que se relacionam com a dessorção térmica da água a partir da superfície do látex de poliestireno com emulsificante livre.¹³⁸ Segunda etapa de perda de massa da amostra M1 começa a 363,5°C e termina a um valor de temperatura igual a 419,2 °C. A perda total da massa é igual a aproximadamente 32,51 %, o que está em concordância com o teor dos sólidos indicado na **Tabela 3.1**.

Os látexes M12, UNO e UN23 sofrem decomposição completa no terceiro evento térmico, sendo que os látexes M41 e MS4 o sofrem no quarto evento térmico. Estas etapas estão relacionadas com a decomposição dos constituintes do látex poli[estireno-co-(acrilato de butila)-co-(ácido acrílico)] e dos tensoativos. Não é possível se distinguir entre os eventos térmicos associados ao terpolímero e ao tensoativo.^{139,140}

¹³⁵ Zbigniew D. *Polymer Degradation and Stability* **2006**, 91, 488-493

¹³⁶ L.C.S. de Oliveira et al. *Thermochimica Acta* **2006**, 445, 27-31

¹³⁷ Craig, L.B and Marcelo, M.H. Thermal decomposition of polymers, Section one, Chapter 7. Disponível http://gbhint.tripod.com/papers_5_13_02/368_Beyler_Hirschler_SFPE_Handbook_3.pdf Consulta 11/11/2011

¹³⁸ Staszczuk, P. et al. *Colloid Polym Sci* **1993**, 271, 759-765

¹³⁹ Standard test method for compositional analysis by thermogravimetry. *ASTM designation: E 1131-08*

¹⁴⁰ Luna-Xavier, J.L et al. *Colloid Polym Sci* **2001**, 279, 947

Os resultados apresentados na **Tabela 4.3.3** indicam que a degradação completa do látex ocorre em estágios diferentes, sendo que a diferença na faixa de temperatura de decomposição não é muito significativa, exceto no caso da amostra MS4. O fato mais interessante se relaciona com a quarta etapa de decomposição da amostra MS4, em que a perda de massa foi igual a 3,7%, em uma faixa de temperatura mais elevada, iniciando-se a partir de 473,4 °C e terminando em 510,86 °C.

Esta perda de massa pode ser atribuída às cadeias poliméricas do poli(acrilato de butila). Allen et al. mostraram que na totalidade do polímero poli(acrilato de butila), a perda da massa total não ocorreu antes do valor de temperatura igual a 500 °C.¹⁴¹ A seqüência de estabilidade térmica dos polímeros foi definida com base nas temperaturas de decomposição dos polímeros: M41> MS4> M1> UNO23> M12> UNO.

Tabela 4.3.3. Faixa de temperatura de perda de massa, temperatura máxima e massa de perda da M12, M41, UNO, UN23, M1, e MS4.

Látex	T1	TM	D	T2	TM	D	T3	TM	D	T4	TM	D
M12	55-71	60	40	107-116	111	18	378-422	406	40			
M41	64-79	67	42	114-117	115	19	227-298	278	5	384-423	408	31
UNO	39-64	52	25	100-114	107	23	367-418	400	50			
UN23	56-69	60	23	101-118	108	29	362-416	398	46			
M1	58-97	73	64	363-419	400	32						
MS4	62-72	63	30	116-119	116	23	344-404	387	45	470-511	494	4

Legenda.

T1,T2,T3,T4 =Temperaturas dos eventos térmicos / °C,

D= Degradação %

¹⁴¹ Allen,N.S.; Parker, M.J.; Regan, C.J. *Polymer Degradation and Stability* **1995**, 47, 117-127

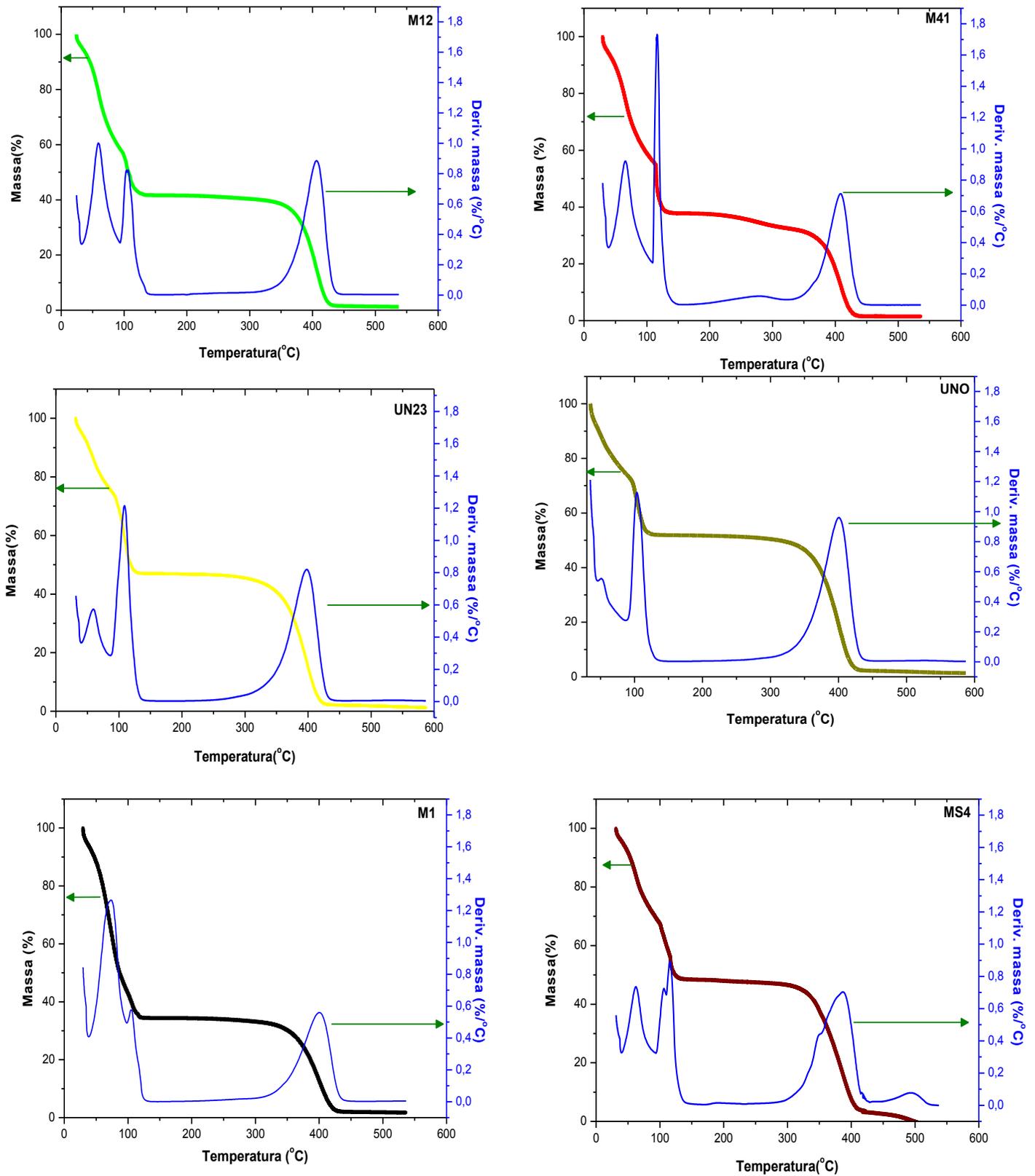


Figura 4.3.3. Termogramas TG dos materiais: M12, M41, UNO, UN23, M1, e MS4.

4.4 Densidade média através de centrifugação zonal em gradiente de densidade, associada à densitometria de espalhamento de luz.

Os perfis de espalhamento de luz das zonas do látex durante a sedimentação e em equilíbrio isopícnico estão indicados na **Figura 4.4**.

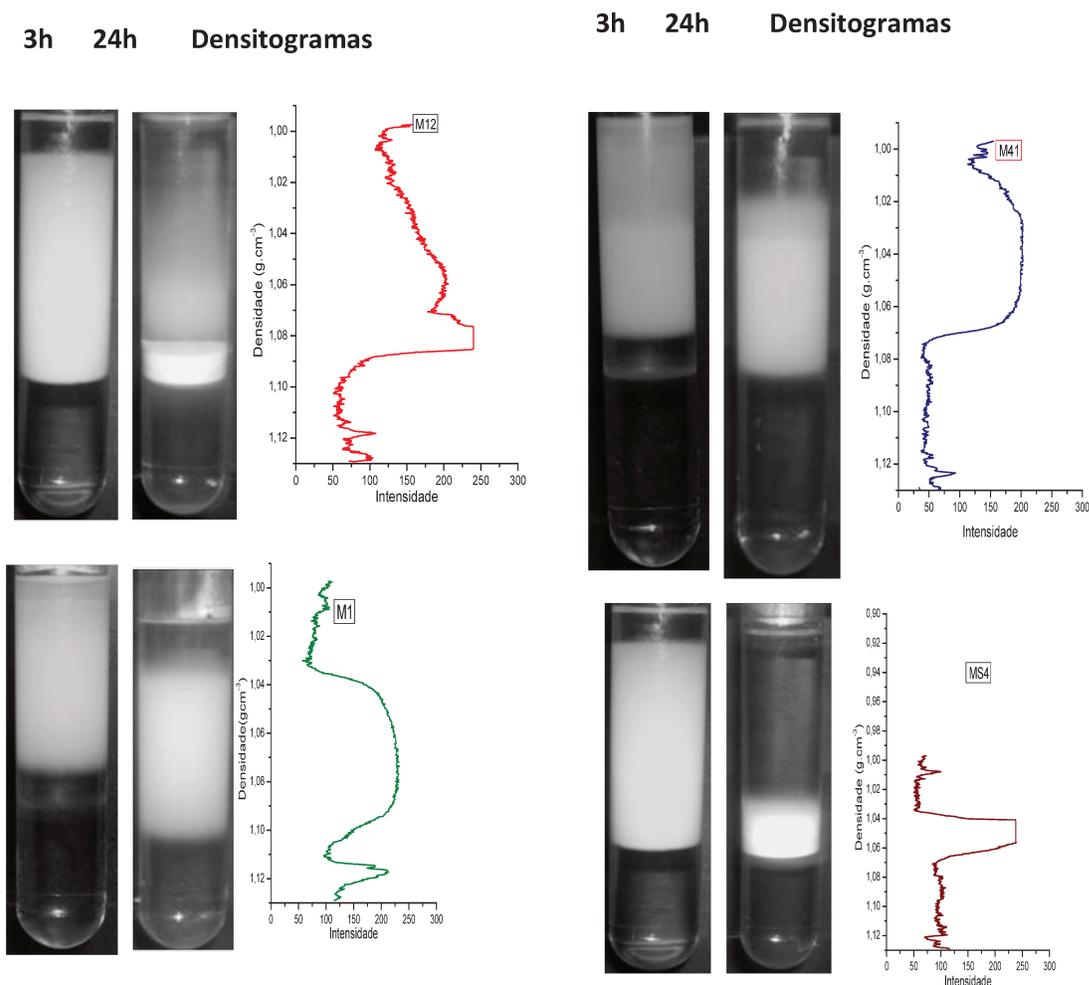


Figura 4.4. Fotografias dos tubos após 3h (horas) e após 24 h (horas) de centrifugação e respectivos densitogramas

Nos gradientes de densidade utilizados mínimo de densidade se refere á água pura e o máximo á solução de sacarose a 20 % em massa, preparada pouco antes da centrifugação.¹⁴² Os limites dos gradiente são, portanto as seguintes: água deionizada no topo do tubo e solução de sacarose a 20 % em massa no

¹⁴² Santos, J. P.; Corpart, P.; Wong, K.; e Galembeck, F. *Langmuir* **2004**, 20, 1057.

fundo do tubo. A faixa de variação de densidade dos gradientes foi de 1,13 a 0,99 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

Os resultados de centrifugação em gradiente de densidade dos látexes, após 3 horas, não mostram bandas nítidas, mas após 24 horas, mostram a existência de diferentes faixas de densidade. As amostras M1 e M41 apresentam duas faixas de variação da densidade, a amostra M12 possui três faixas, evidenciando que o látex possui diferentes subpopulações de partículas. Estes resultados podem ser comparados com os resultados de polidispersividade do látexes dadas na **Tabela 4.1**.

A amostra MS4 mostra duas bandas, sendo uma fina na parte superior e uma espessa na parte inferior. É interessante notar que a altura total da banda é muito menor em comparação com os outros, mostrando que as partículas têm mais uniformidade de composição que dos outros látexes.

De forma semelhante às imagens contraste de fase de MS4 mostra duas camadas distintas sobre a superfície do filme refletindo a heterogeneidade nas partículas de látex.

Todos os látexes obtidos apresentam a maior população de partículas com uma densidade na faixa entre $1,07 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e $1,05 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Não há uma correlação entre faixa de densidade e o HLB dos tensoativos utilizado na síntese dos látexes. Essa diferença de densidades indica que existem heterogeneidades de composição química detectáveis entre as amostras, o que poderia ser avaliado realizando as análises espectroscópicas.¹⁴³

¹⁴³ Cardoso, A.L.H.; Moita Neto, J.M.; Cardoso, A.; and Galembeck, F. *Colloid Polymer Sci* **1997**, 275, 244.

4.5. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A morfologia dos filmes dos materiais: M12, M41, UNO, UN23, M1 e MS4 foi examinada através da microscopia eletrônica de transmissão (TEM) que mostra diferentes morfologias, diâmetro e agregação evidenciando diferenças na coalescência das partículas, e mostrando um pronunciado efeito dos tensoativos.

4.5.1. Látex M12

A **Figura 4.5.1** mostra as imagens em campo claro (0 eV) e de elétrons espalhados inelasticamente (25eV) obtidas para o filme da amostra M12. A imagem de campo claro (CC) é formada pelos elétrons que não foram espalhados elasticamente ou inelasticamente pela amostra. A amostra é observada primeiramente em $\Delta E = 0$ eV, sendo então observada novamente com elétrons com $\Delta E = 25$ eV.

O contraste na imagem de 25 eV é invertido com relação à imagem de campo-claro, o que significa que há uma quantidade significativa de elétrons que são espalhados inelasticamente ao através o filme. Isso é esperado, pois os elétrons do feixe acelerado a 80 kV têm um caminho livre médio maior do que 160 nm para o espalhamento elástico em carbono e hidrocarbonetos e de algumas centenas de nanômetros para o espalhamento inelástico nesses materiais. Muitas partículas pequenas podem ser observadas individualmente bem dispersas. O diâmetro das partículas medido com TEM varia aproximadamente de 69 a 360 nm. O diâmetro médio das partículas medido através do PCS é igual à proximadamente 180 nm, sendo que a presença das partículas grandes pode ser justificada graças à agregação das partículas pequenas.

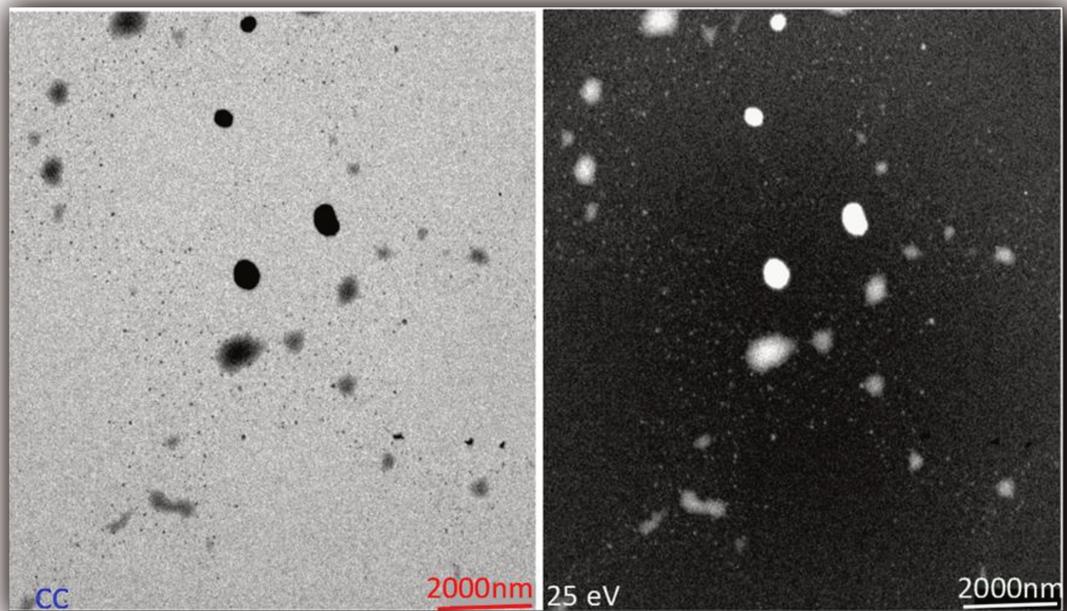


Figura. 4.5.1. Micrografias de campo claro ($\Delta E=0$ eV) e EFTEM ($\Delta E=25$ eV) da submonocamada do látex M12.

A literatura descreve diferenças nos diâmetros das partículas medidos por meio da espectroscopia de correlação de fótons com os valores medidos através da microscopia eletrônica de transmissão (TEM).¹⁴⁴ Algumas partículas não permanecem na forma esférica sobre o porta amostra do microscópio, pois elas escoam e se espalham sobre o substrato na fase final de secagem e mesmo após a secagem.

4.5.2. Látex M41

Uma imagem de campo-claro de uma submonocamada de partículas do látex M41 está presente na **Figura 4.5.2**. As partículas de látex apresentam formas irregulares e parte delas está bem coalescida, apresentando pouca

¹⁴⁴ Gittings, M.R.; Saville, D.A. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1998**, 141, 111–117

uniformidade, portanto coexistem partículas bem coalescidas em algumas áreas, ao lado de outras com baixa conectividade.

O tamanho das partículas não coalescidas varia bastante.¹⁴⁵ A imagem de TEM mostra que o látex M41 apresenta uma grande capacidade de formação de filme. A imagem obtida com o filtro de energia apresenta uma completa inversão no contraste do material coalescido exceto nas partículas discretas mostrando que estas têm formato aproximadamente esférico.

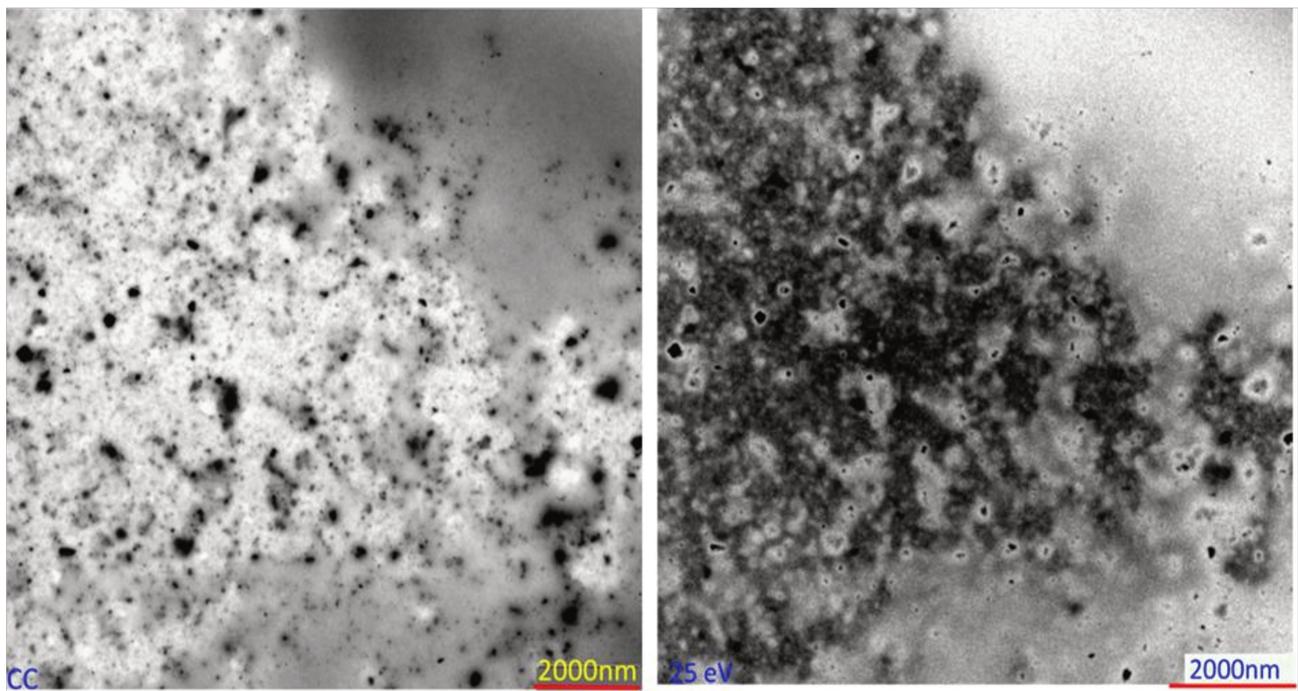


Figura. 4.5.2 . Micrografias de campo claro, e EFTEM (25 eV), do látex M41.

4.5.3. Látex UNO

A **Figura 4.5.3** é uma imagem de campo claro de uma submonocamada formada pela deposição e secagem do látex UNO. A polimerização na presença

¹⁴⁵ Leo H. Hanus and Harry J. Ploehn. *Langmuir* **1999**, 15, 3091-3100

do álcool oléico etoxilado com (EO)₂₀ produz partículas que formaram filme bem coalescido sobre o substrato.

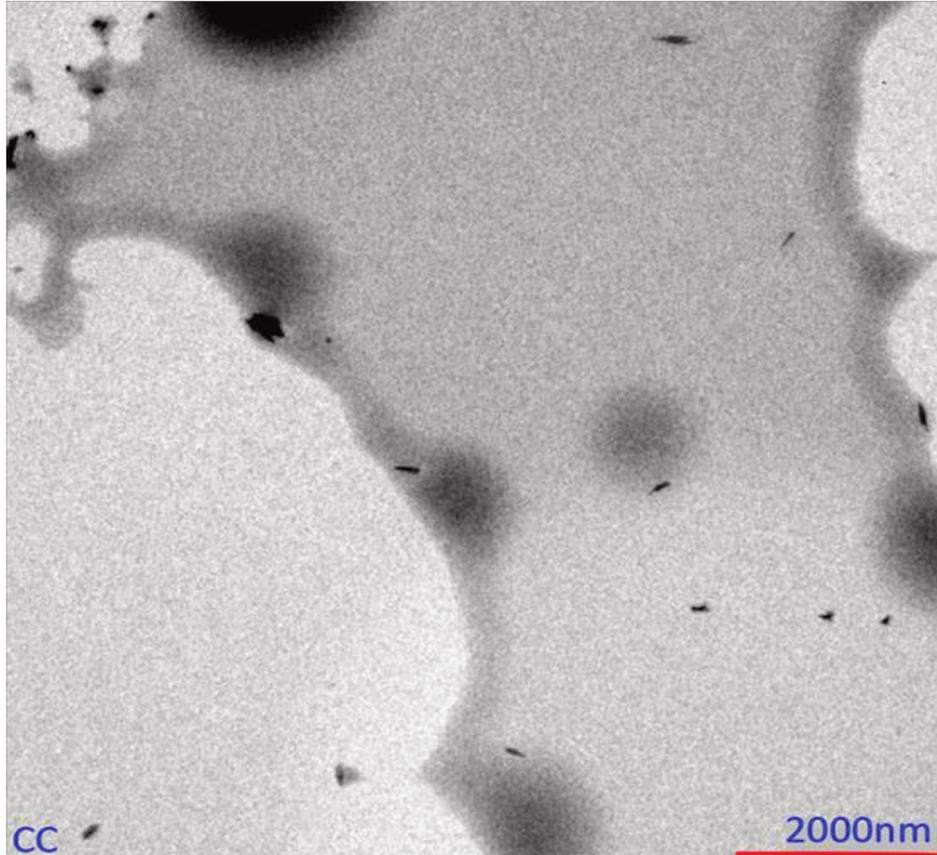


Figura. 4.5.3. Micrografia de campo claro, do látex UNO.

O filme mostra regiões mais ou menos espessas especialmente às bordas. Há também algumas manchas discretas que podem ser relacionadas com as partículas e manchas pequenas de material mais denso. Da imagem, percebe-se que o látex apresenta grande facilidade de coalescer, resultando na formação do filme

4.5.4. Látex UN23

A **Figura 4.5.4** apresenta micrografias eletrônicas de transmissão de uma submonocamada do látex UN23. Esta imagem indica a presença de algumas partículas de látex que estão isoladas, que são maiores em tamanho em comparação com o tamanho medido através do PCS (PCS 128nm). A forma das partículas é geralmente a de discos achatados e abaulados, mas a forma ovalada alongada também pode ser observada.

O centro das partículas consiste de um material mais espesso enquanto a fronteira destas consiste num material liso, intercalado ou recoberto por materiais mais densos, como pode ser observado na imagem do lado direito superior. O diâmetro do anel plano, ao redor dos materiais densos, varia de 138 a 360 nm. De acordo com S.Mishra a camada escura e espessa se forma devido ao acúmulo do poliestireno hidrofóbico no interior da partícula.¹⁴⁶

Algumas partículas pequenas também podem ser observadas, que devem ser partículas primárias do látex, que não coalesceram durante a secagem. A imagem obtida com o filtro de energia apresenta inversão quase completa no contraste, indicando que a espessura da amostra é suficientemente pequena e também o anel ao redor da região central mais espessa. Nota-se também pequenas partículas, no interior das partículas, mas que têm composição química diferente do material predominante.

¹⁴⁶ Mishra, S.; Singh, J.; Choudhary, V. *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, 115, 549

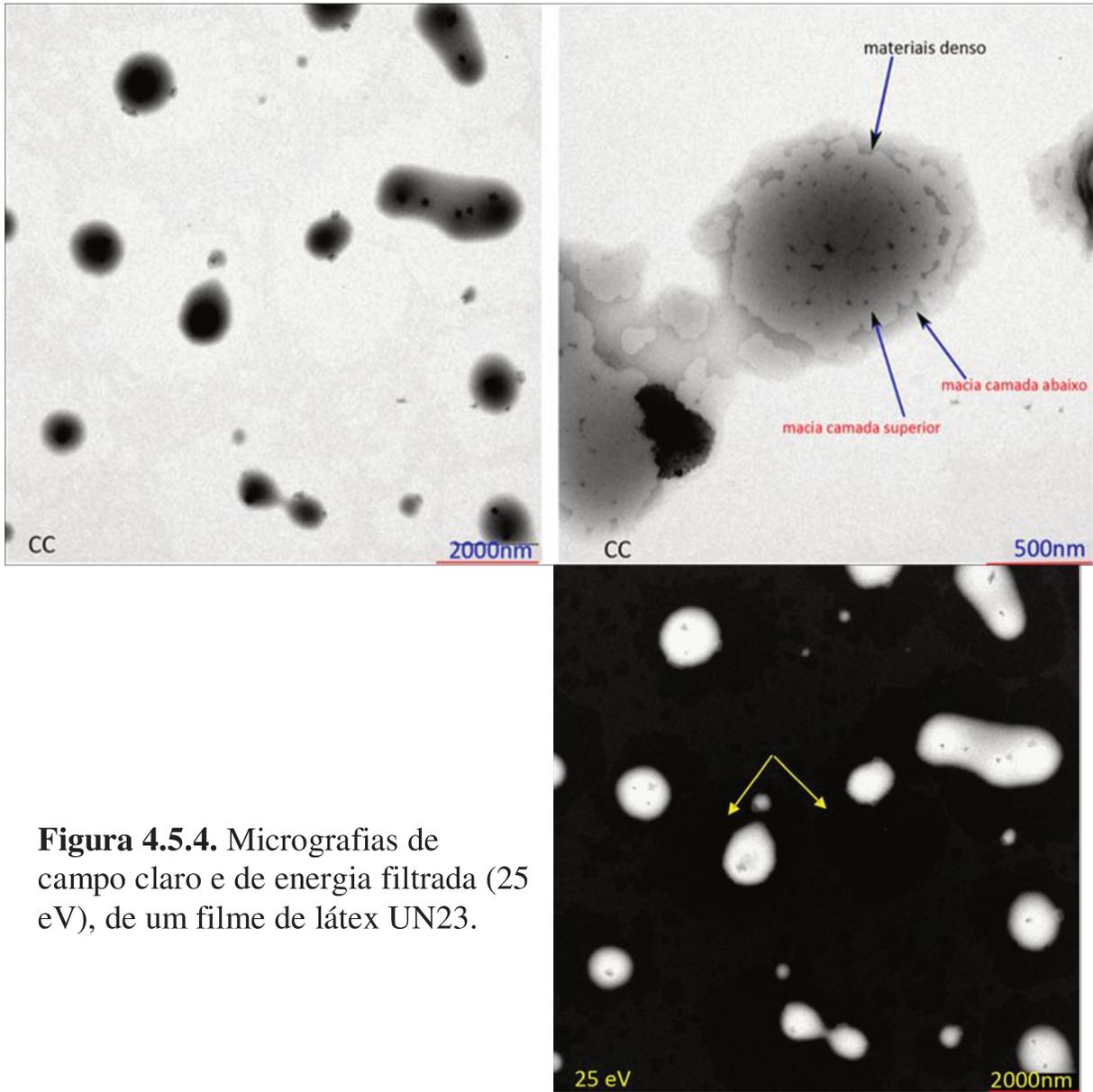


Figura 4.5.4. Micrografias de campo claro e de energia filtrada (25 eV), de um filme de látex UN23.

4.5.5. Látex M1

A **Figura 4.4.5** mostra micrografias do látex M1, com dimensões nanométricas. A imagem de TEM da amostra desse látex indica que há uma distribuição de tamanhos das partículas variando de 55 a 346 nm. A presença das partículas maiores no filme do látex M1 pode ser justificada graças à agregação das partículas pequenas.

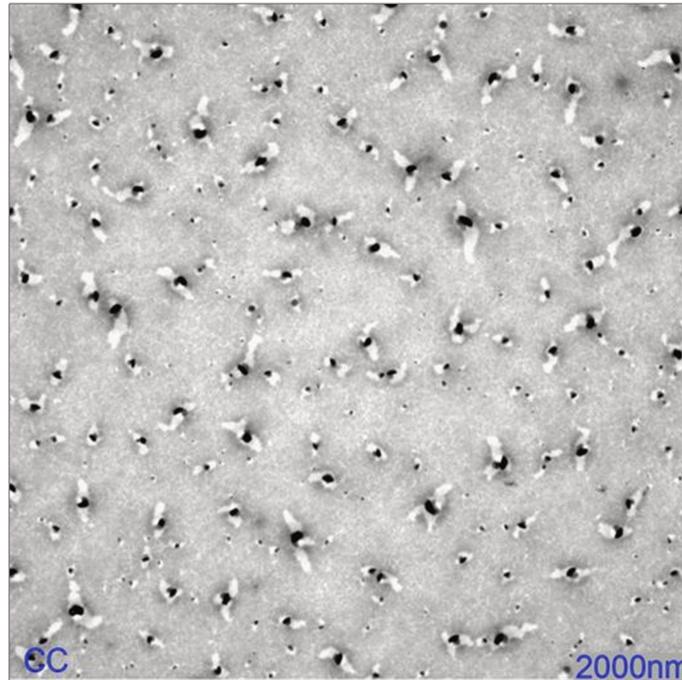


Figura 4.5.5. Micrografia de campo claro (CC) de um filme de látex M1.

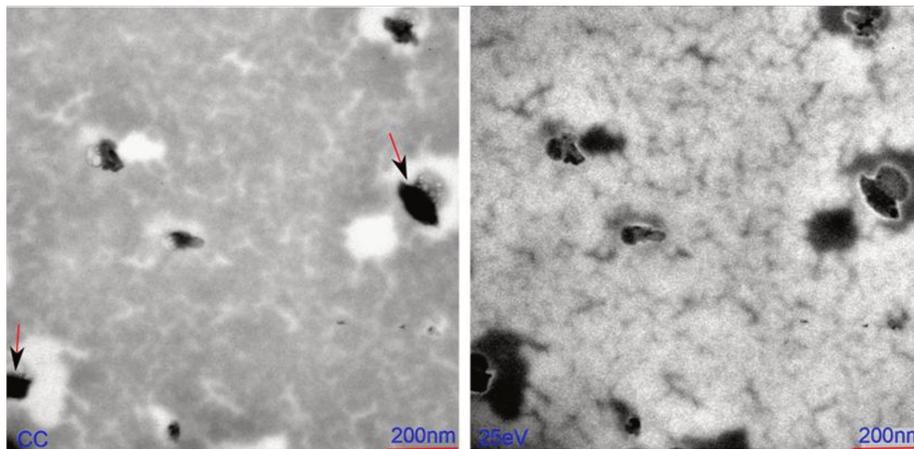


Figura 4.5.6. Micrografias de campo claro (CC) e 25 eV de um filme de látex M1.

A agregação das partículas densas não é significativa, como visto em outros filmes de látex. Nas proximidades de todas as partículas há uma área brilhante, a qual se acredita que corresponda à presença de pequenos orifícios ao longo da superfície do filme.

A micrografia mostra também um filme do látex bem coalescido, com partículas mais densas dispersas e espalhadas sobre o substrato. É interessante notar na micrografia **4.5.6**, de campo claro, pontos escuros que não têm o contraste completamente invertido na imagem de energia filtrada, indicando que se trata de um constituinte muito diferenciado quimicamente ou fisicamente.

4.5.6. Látex MS4

A **Figura 4.5.7.** mostra micrografias de campo claro de uma submonocamada obtida através da secagem da dispersão do material MS4. Observa-se pela imagem que as partículas estão coalescidas e acumuladas em diferentes formas (arredondada e irregular). É interessante se notar que a forma arredondada é extremamente densa no centro, apresentando bordas lisas.

Resultado semelhante foi encontrado em AFM de contraste de fase, onde camada dura e macia foi encontrada em conjunto sobre a superfície do filme de látex após um mês de secagem. Também pode ser observada a presença de alguns pontos discretos, onde as partículas estão deformadas e estão espalhados ao longo da superfície do substrato. Algumas partículas do látex também mostram uma morfologia de tipo de caroço e casca na imagem do lado direito da **Figura 4.5.7.**

É interessante de se notar que as partículas na imagem à direita, que algumas partículas grandes estão arranjadas como as folhas de uma flor, indicadas com setas azuis. Os tamanhos dessas partículas variam na faixa de 73-116 nm. Alguns destes tamanhos de partículas são menores do que o obtido

com a espectroscopia de correlação de fótons podendo ser justificados divide ao encolhimento das partículas.¹⁴⁷

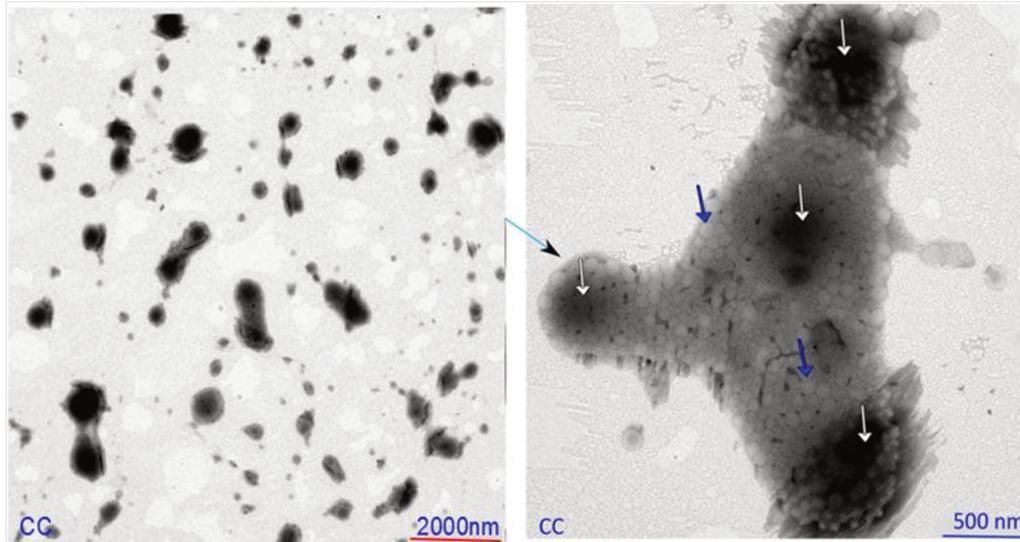


Figura 4.5.7. Micrografias de campo claro (CC), de um filme de látex MS4.

Algumas partículas se encontram menos coalescidas, mostrando heterogeneidade. Nesta imagem também podem ser observadas três áreas distintas em que partículas grandes e pequenas se coalescem parcialmente, enquanto que algumas partículas coalescem completamente ao longo da superfície do substrato, sendo comparativamente mais densas ou mais espessas como podemos ser observados nos três nós e no centro, através da indicação por meio de setas brancas.

¹⁴⁷ Duangporn,P.; Pramuan,T.; Abdelhamid, E. *Colloid Polym Sci* **2005**, 284, 183-191

4.6. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

O microscópio eletrônico de varredura (SEM) vem sendo empregado extensivamente em estudos morfológicos de polímeros. O SEM utiliza um feixe de elétrons de alta energia para se examinar a superfície do polímero e se investigar a morfologia e se obter o mapa elementar. Estes elétrons geram uma variedade de sinais ao longo das superfícies das amostras sólidas.

Os sinais que derivam das interações entre os elétrons e amostra fornecem informações sobre o substrato, incluindo a morfologia externa e a composição química. Nesta seção apresentamos imagens que mostram as morfologias dos filmes dos látexes seco a temperatura ambiente.

4.6.1. Látex M12

A **Figura 4.6.1** mostra as micrografias eletrônicas de varredura (SEM) de um filme do látex M12. A imagem mostra que a superfície da filme do látex é contínua, não apresentando vazios e fissuras. Pode ser observado que as partículas se encontram completamente coalescidas ao se unirem sobre o substrato. Estes resultados sugerem que o processo de formação do filme está completo, sendo que este não apresenta defeito. Observa-se que a superfície do filme é dobrada em algumas áreas. Observa-se também na região superior da imagem uma linha brilhante estendida da esquerda para a direita, que é a mais alta região.

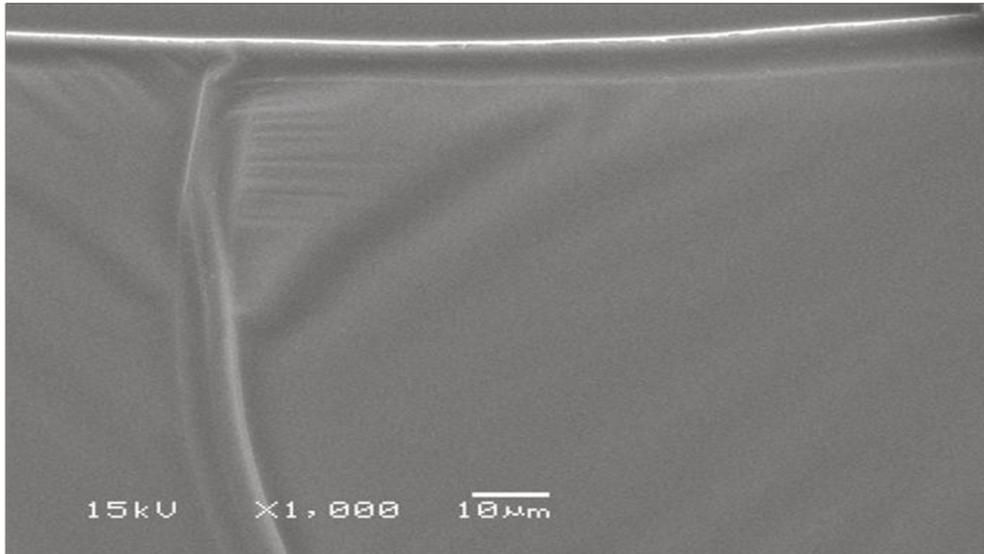


Figura 4.6.1. Micrografia de SEM do látex M12.

4.6.2. Látex M41

As micrografias de SEM presentes na **Figura 4.6.2 (a) e (b)** mostram os resultados obtidos para um látex formado com 0,01 mol de nonilfenol etoxilado, com comprimento de cadeia $(EO)_{100}$ e $(EO)_4$. A imagem mostra três características fundamentais: primeiramente, o filme uniforme é formado por partículas que estão completamente coalescidas e que se uniram durante o processo de formação do filme; a segunda característica se relaciona com a observação de regiões de contraste brilhante na superfície das amostras. Esses pontos brilhantes poderiam ser saliências no filme.

acumulado sobre o filme na superfície. A terceira característica do filme, se relaciona com a presença de fissuras, as quais podem ser observadas na imagem **4.6.2 (b)**.

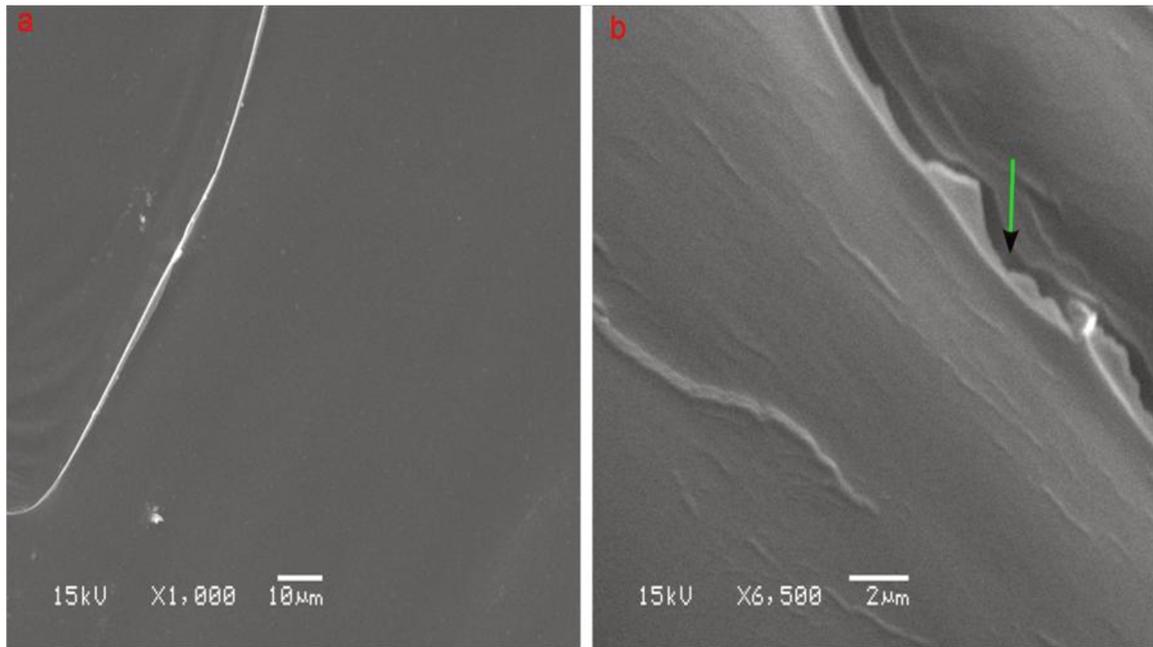


Figura 4.6.2. Micrografias de SEM do látex M41 (a) mostrando a morfologia e filme (b) mostrando a presença de fissuras

A distância entre os dois lados das fissuras varia de 1,01 - 1,27 μm . De acordo com Laxman Singh polímeros que apresentam baixos valores de transição vítrea, não apresentam fissura,¹⁴⁸ mas estas podem ser justificadas devido à presença de tensões de cisalhamento do filme sobre o substrato.¹⁴⁹ As tensões de cisalhamento conferem às partículas resistência à deformação no plano transversal, originando uma tensão de tração transversal de magnitude elevada, o que culmina com a formação das fissuras.¹⁵⁰

4.6.3. Látex UNO

Na **Figura 4.6.3** aparece à micrografia de um filme de látex estabilizado com um tensoativo não-iônico com $(\text{EO})_{20}$, com diâmetro 148 nm (PCS). Como

¹⁴⁸ Karnail, B.; Singh, Laxman R. *Langmuir* **2009**, 25, 4284–4287

¹⁴⁹ Kalin I.; Dragnevski *et al.* *Langmuir* **2010**, 26, 7747–7751

¹⁵⁰ Mahesh S. T. *Langmuir* **2005**, 21, 4938–4948

mostrado na **Figura 4.6.3**, o filme de látex apresenta formas irregulares e superfícies rugosa.

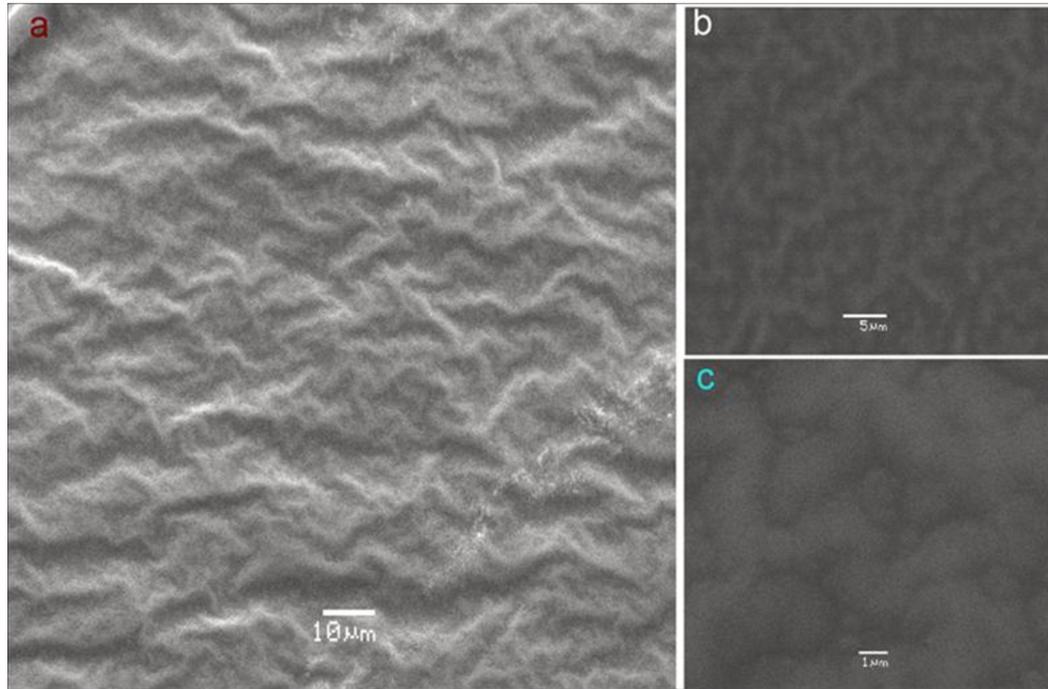


Figura 4.6.3. Micrografias de SEM do látex UNO (a) mostrando a morfologia de filme (b) e (c) imagens ampliadas mostrando regiões de filme diferenciadas

Nas regiões ao redor do centro, conforme a ampliação na **Figura 4.6.3**, (b), há várias regiões brancas (esfoliações) interligadas entre si. A expansão das regiões brancas [**Figura 4.6.3** (c)] também indica a presença de pequenos flocos com aproximadamente $1\mu\text{m}$, sendo que essas estruturas poderiam ser constituídas por partículas agregadas de látex, que inicialmente se encontravam secas e em seguida foram deformados, sendo que finalmente interdifundiram durante o processo de formação do filme.¹⁵¹ Além disso, o contorno das partículas isoladas não é visível, pois estas se encontram completamente

¹⁵¹ Youngcai, W *et al.* *Langmuir* **1992** 8,760-762

coalescidas, o que pode ser atribuído à interdifusão das cadeias poliméricas entre as interfaces partícula-partícula.⁽¹²⁶⁾

4.6.4. Látex UN23

A **Figura 4.6.4. (a)** mostra micrografias eletrônicas de varredura para a amostra de látex identificada como UN23, que foi sintetizada com um tensoativo não-iônico de comprimento da cadeia etoxilado 23.

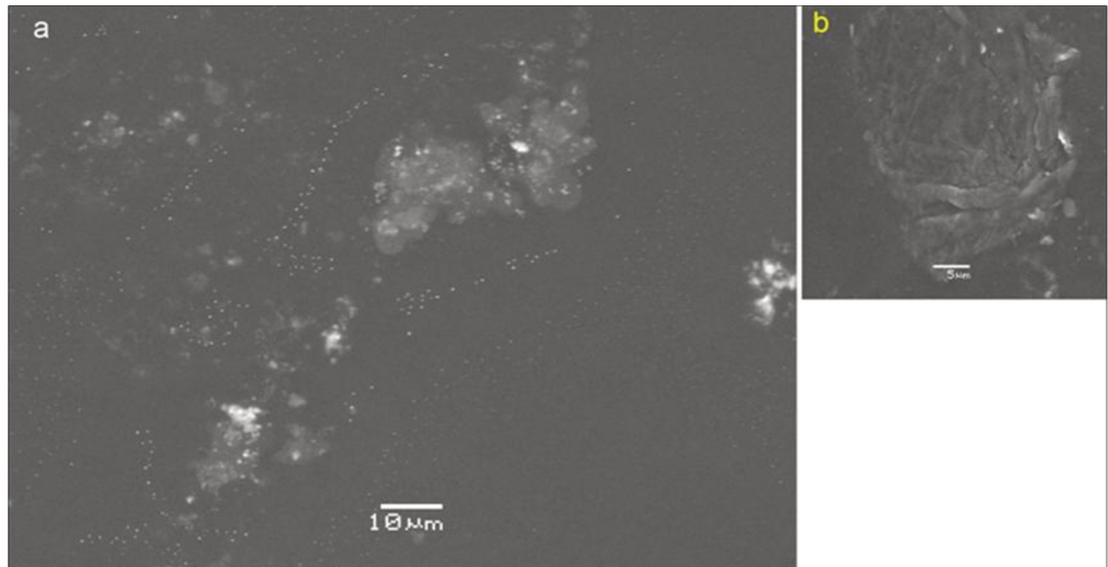


Figura 4.6.4. Micrografias de SEM do látex UN23 (a) mostrando a morfologia de filme (b) imagem ampliada.

As imagens mostram partículas salientes na superfície com diâmetro médio de partícula variando de 0,198 a 0,490 μm . Existem também alguns aglomerados grandes das partículas que são formados por agregação. Geralmente, a superfície do filme é contínua e uniforme, podendo ser observado que as partículas parecem ter perdido sua identidade, não existindo a presença de defeitos morfológicos, ou seja, espaços vazios e fissuras.

4.6.5. Látex M1

Na superfície do filme de látex M1 (**Figura 4.6.5**) há presença de algumas concavidades, quase esféricas e ondulações. Isso é atribuído á presença de bolhas de ar que permaneceram retidas no filme, devido á sua elevada viscosidade.

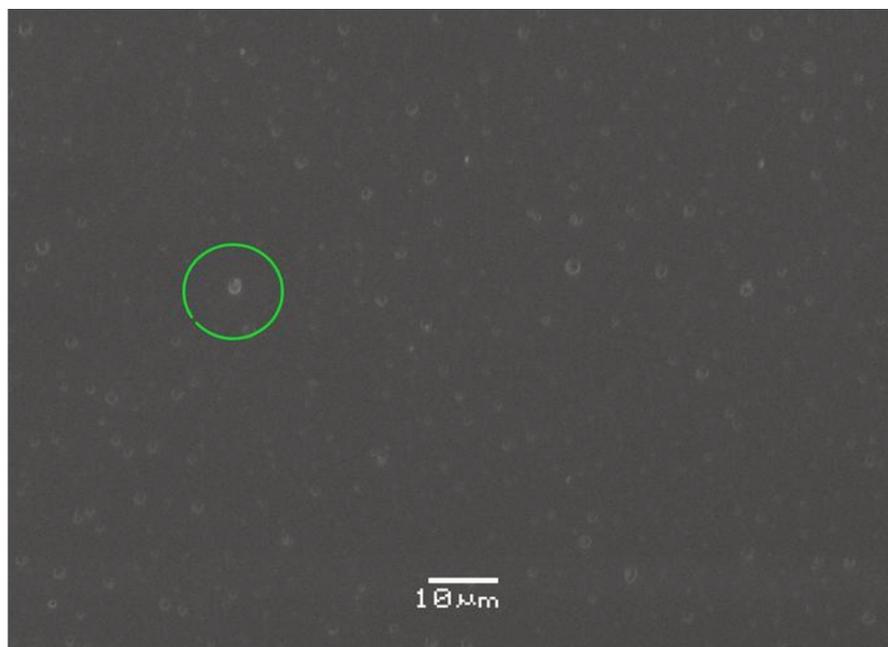


Figura 4.6.5. Micrografia de SEM do látex M1 mostrando a morfologia de filme

As bolhas de ar podem sofrer ruptura, originando pequenos orifícios ao longo da superfície do filme. Resultados semelhantes podem ser observados nas imagens de TEM e de AFM. O restante do filme é uniforme, enquanto que as partículas se encontram deformadas e coalescidas.

4.6.6. Látex MS4

A **Figura 4.6.6** mostra micrografias eletrônicas de varredura para o látex MS4. A imagem evidencia a existência de um filme superficial uniforme, no

qual as partículas se encontram completamente coalescidas. A superfície do filme não se apresenta estruturada, mas no lado esquerdo da imagem há presença de uma fratura ou fissura provavelmente formada devido à contração do filme seco, sob alto vácuo.

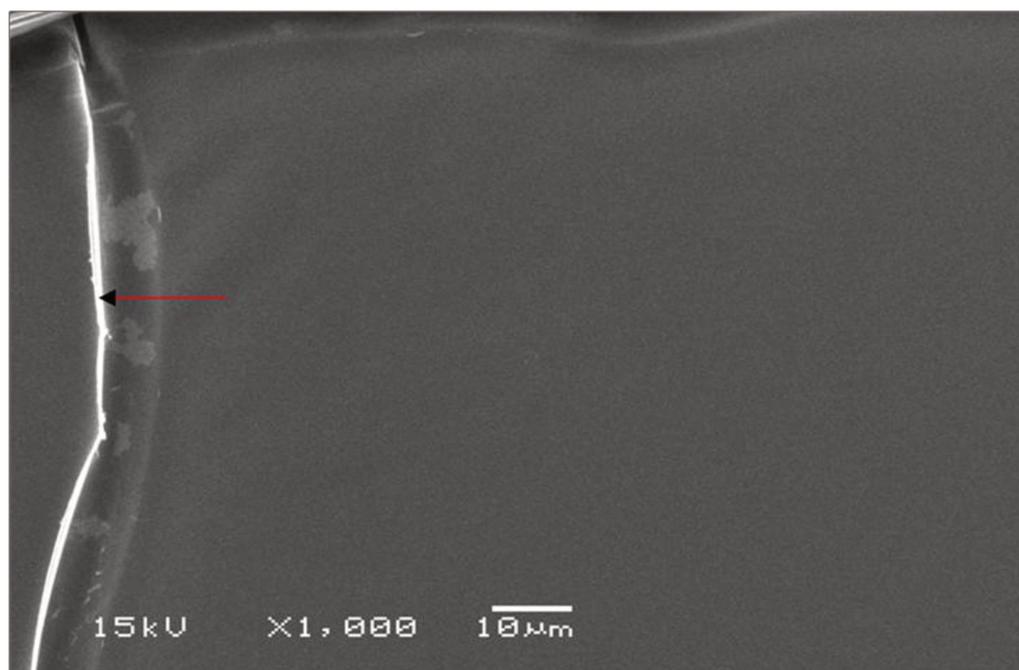


Figura 4.6.6. Micrografia de SEM do látex MS4 mostrando a morfologia de filme.

4.7. Microscopia de força atômica (AFM)

Quando uma dispersão coloidal de látex é depositada sobre um substrato, o prosseguimento da evaporação gera um filme contínuo e homogêneo. O mecanismo geralmente aceito consiste em três estágios.

- **Estágio 1.** Nesta etapa, a dispersão coloidal é aplicada sobre um substrato. Durante a evaporação as partículas exibem um movimento browniano cada vez mais restrito até que elas entram em contato direto.
- **Estágio 2.** Forças de van der Waals e forças capilares deformam e unem as partículas para formar uma estrutura sem vazios, mas na qual as partículas individuais ainda são distinguíveis.
- **Estágio 3.** Finalmente, ocorre a interdifusão de cadeias de polímeros através da interface partícula-partícula que resulta um filme mecanicamente contínuo.¹⁵²

A evolução das superfícies com o envelhecimento dos filmes de látexes foi examinada através da microscopia de força atômica, nos modos de topografia e de contraste de fase. As imagens foram obtidas após 24 horas, uma semana e após um mês da preparação dos filmes. A escala de cor que se encontra ao lado direito de cada imagem topográfica pode ser interpretada da seguinte forma: os tons mais claros representam as regiões mais elevadas. Nas imagens de contraste de fase, as regiões mais escuras são as menos dissipativas, isto é, as que se deformam mais elasticamente e com menos dissipação viscosa sendo, portanto mais duras.

¹⁵² Steward, P.A.; Hearn, J.; Wilkinson, M.C. *Advances in Colloid and Interface Science* **2000**, 86, 195-267

4.7.1. Látex M41

As **Figuras 4.7.1 (A) e (B)** mostram imagens topográficas e de contraste de fase, respectivamente, depois de 24 horas de secagem de um filme de látex **M41**. Observa-se que o filme não é liso, não sendo possível se identificar nitidamente as fronteiras das partículas.¹⁵³

Observa-se que as partículas estão em um estágio adiantado de coalescência, mas ainda persistem linhas que delimitam domínios coalescidos e que são nitidamente observadas na imagem de contraste de fase. A imagem também mostra a existência de alguns orifícios na superfície, que podem ser justificados pela presença de bolhas de ar durante o processo de formação do filme.

Esses pontos são muito escuros, na imagem de contraste de fase, pois a sonda está interagindo com o substrato do filme. O filme tem uma rugosidade apreciável, com desnível máximo de 170,51 nm.¹⁵⁴ A **Figura 4.7.1 (B)** mostra a imagem topográfica e de contraste de fase da superfície do filme, após uma semana de secagem, quando se pode observar que a superfície da amostra é menos uniforme que na imagem **4.7.1 (A)**. Não se observa a presença de cavidades ao longo da superfície do filme, após uma semana de secagem. Essas cavidades podem ter sido preenchidas por moléculas poliméricas que migraram sob ação da tensão superficial.^{155,156}

A maior elevação alcança 213 nm nessa superfície do filme. A imagem de contraste de fase indica que há uma clara diferença na imagem feita após 24

¹⁵³ Didier, J.; Youngcai, W.; Jacques, L.; *et al*, *Journal of polymer science part B: Polymer physics* **1995**, 33, 1123-1133

¹⁵⁴ Petri I, *et al*. *Journal of Applied Physics* **2007**, 101, 043505

¹⁵⁵ Guizhen, H, *et al* *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 10189–10195

¹⁵⁶ Caisa, A.; Kaj, B. *Progress in Organic Coatings* **2008**, 63, 63–71

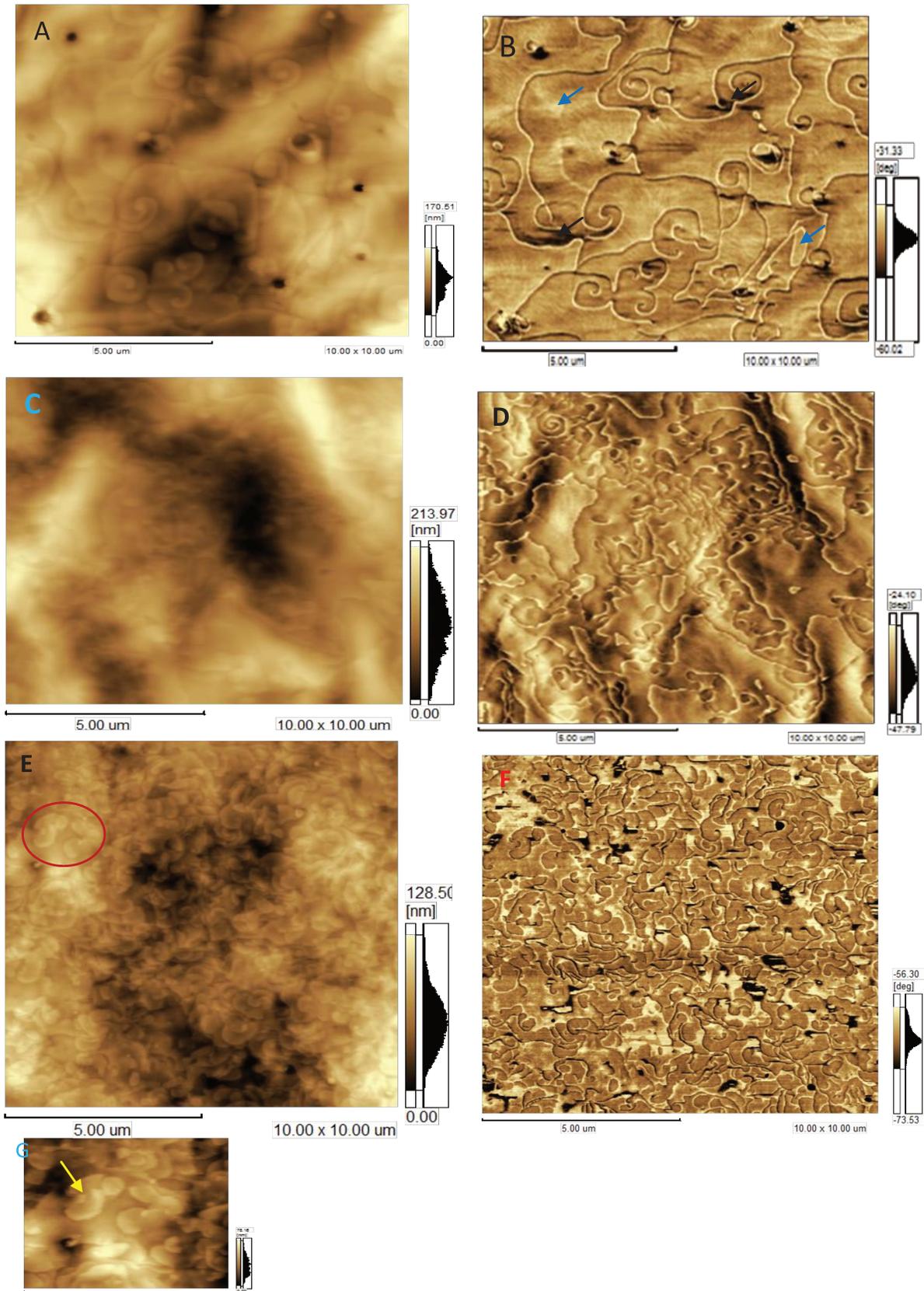
horas de secagem. Nesta imagem, existem alguns pontos brilhantes ao longo da superfície, presentes em menores quantidades do que no caso da imagem (B) [Figuras 4.7.1].

A Figura 4.7.1 (E) evidencia uma topografia muito distinta em comparação com as outras imagens topográficas. Comparando-se as imagens pode ser observado que no caso do filme do látex M41, após a secagem por 1 mês, há segregações de domínios e menores desníveis.

No caso da imagem de contraste de fase para o látex M41, [Figura 4.7.1(F)], pode ser observado que as regiões mais extensas do filme apresentam tonalidades mais escuras em comparação com outros havendo, no entanto poucos pontos brilhantes. As áreas rígidas podem ser constituídas pelas partículas de látex agregadas, enquanto que as regiões brilhantes são consideradas regiões em que há partículas coalescidas.^{157,158}

¹⁵⁷ Guizhen, H. X. *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 10189–10195

¹⁵⁸ Butt, H. J. *et al. Colloid Polym Sci* **1994**, 272, 1218-1223



Figuras 4.7.1. Micrografias de AFM obtidas por varredura de não-contato do látex M41: topografia (Período de envelhecimento: A- 24 horas, C- uma semana, E- um mês) e contraste de fase (Período de envelhecimento: B- 24 horas, D- uma semana, F- um mês).

4.7.2. Látex MS4

A **Figura 4.7.2 (A, B)** mostra imagens de AFM e de contraste de fase do filme do látex MS4, respectivamente. O filme produzido pela secagem do látex foi analisado por meio da técnica de AFM, 24 horas após sua secagem, a temperatura ambiente. Na imagem topográfica [**Figura 4.7.2 (A)**], observa-se a presença de um filme plano e coalescido, não sendo possível se observar os contornos das partículas, o que indica que as partículas se encontram totalmente coalescidas.

O filme também apresenta regiões elevadas, com um desnível máximo igual a 25,29 nm. A superfície do filme do látex foi submetida a um processo de varredura, sendo que os perfis das distâncias lineares pico a pico não são semelhantes, podendo ser observada a presença de rugosidade ao longo da superfície do filme. Como a imagem de contraste de fase foi obtida a partir de uma mesma região topográfica, as regiões elevadas em imagem topográfica são duras, podendo corresponder aos aglomerados de partículas na superfície do filme.

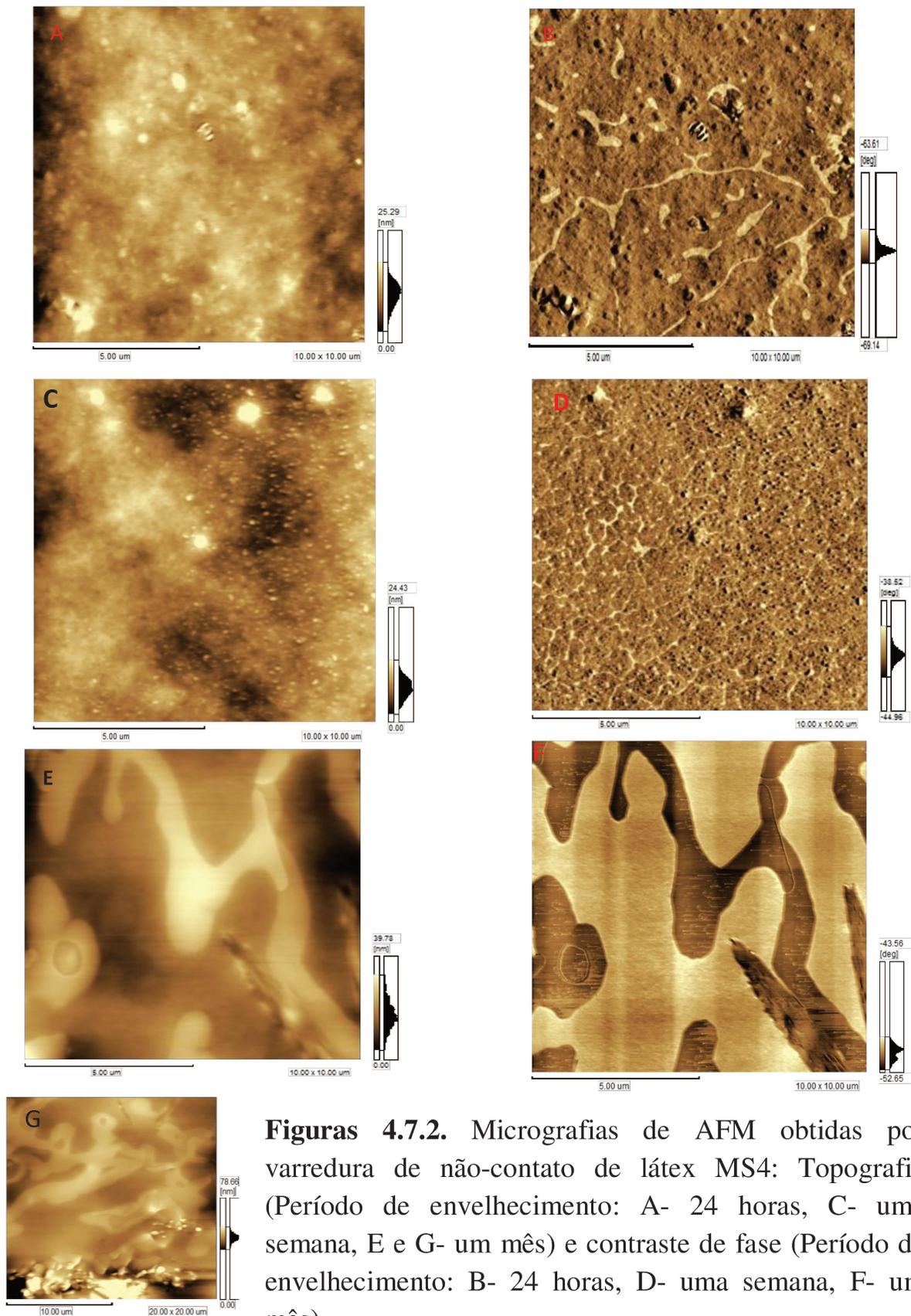
A **Figura 4.7.2 (C)** apresenta imagem topográfica de AFM e **(D)** de contraste de fase do filme do látex MS4. O filme produzido pela secagem do látex foi analisado por meio da técnica de AFM, uma semana após sua secagem, a temperatura ambiente. Comparando-se as imagens topográficas nas **Figs. 4.7.2, (A)** e **23 (C)**, verifica-se que o filme relacionado com a **Fig 4.7.2 (C)** é mais plano, apresentando alguns pontos elevados que atingem no máximo 24 nm. Comparando as imagens de 24 horas e uma semana de envelhecimento de topográficas pode ser observado que um aumento no número de pequenos pontos brilhantes que significa que, na superfície do filme o número de pequenos ponto elevado são aumentadas. Algumas partículas maiores e

aglomeradas também são claramente visíveis como regiões brilhantes ao longo da superfície do filme.

O filme de látex que foi submetido à secagem durante uma semana apresenta domínios muito diferentes em comparação com o filme secado durante 24 horas. Deve ser destacado que as regiões brilhantes não estão presentes como manchas, estando presentes como linhas finas interligadas umas com as outras em certas áreas e se distribuindo na maior parte do filme. Estas linhas brilhantes são atribuídas às regiões de menor dureza da superfície do filme e podem ser constituídas pelos exsudatos dos tensoativos.

A amostra do látex relacionada com a imagem **(E, F)** corresponde a uma mistura de SDS e com o nonilfenol etoxilado, com comprimento da cadeia 40, exibindo diferenças topográficas e de contraste de fase bem maiores em relação a outras. Com base na imagem topográfica pode se observar que há uma superfície rugosa e heterogênea, indicada pelas diferentes intensidades de brilho. Considerando-se a superfície do filme que foi submetido à secagem durante um mês, nota-se que essa é totalmente diferente, ou seja, este filme pode apresentar maior elevação, (39 nm), contendo camadas onduladas brilhantes que se interligam.

As presenças dos aglomerados de partículas não são observadas, sendo que partículas se encontram completamente coalescidas e a interdifusão partícula-partícula existe. Também não podem ser observados os contornos das partículas, e partículas individuais. Para confirmar a existência de superfície semelhante apresenta, mas uma imagem adicional topográfica foi feita de diferentes áreas da superfície do filme. Esta imagem é mostrada como a imagem **(G)**.



Figuras 4.7.2. Micrografias de AFM obtidas por varredura de não-contato de látex MS4: Topografia (Período de envelhecimento: A- 24 horas, C- uma semana, E e G- um mês) e contraste de fase (Período de envelhecimento: B- 24 horas, D- uma semana, F- um mês)

A imagem de fase (**F**) mostra a presença de uma camada brilhante, claramente visível na superfície é que pode ser atribuída como sendo constituinte de uma região que não é dura. A imagem de TEM também mostra as regiões mole e dura sobre a superfície do filme, mostrando as semelhanças entre estes dois resultados.

A imagem de fundo da superfície é escura, havendo presença de pequenos pontos brilhantes, sendo que alguns conferem contraste de fase (como foi discutido antes as regiões escuras são considerados como regiões de maior dureza). A camada correspondente à região menos dura pode corresponder ao exsudato do tensoativo. Em um sistema de polimerização de acrilato de butila, metacrilato de metila e 1% de ácido acrílico. O tensoativo foi SDS, no esse sistema Arnold et al. confirmaram recentemente que esta camada na superfície do filme é constituída pelo SDS.¹⁵⁹

4.7.3. Látex M1

A **Figura 4.7.3** mostra imagens topográficas das amostras: **M1 A** 24 horas, **B** uma semana e **C** um mês de secagem, enquanto que as imagens: **D**, **E** e **F**, são imagens de contraste de fase da mesma área para: **A**, **B** e **C**, respectivamente.

Considerando-se a amostra **M1**, a **Figura 4.7.3** e as imagens topográficas (**A** e **B**), observa-se que o filme é bem liso e coalescido, não sendo possível se observar os contornos das partículas, ou seja, as partículas estão arranjadas umas das próximas. Observa-se também que há presença de concavidades distribuídas de modo aleatoriamente, ao longo das superfícies dos filmes. É interessante se notar que os tamanhos das concavidades são grandes, com a

¹⁵⁹ Arnold, C.; Klein, G. *et al. Colloids and surfaces A: Physicochem Eng. Aspects* **2011**, 374, 58

realização do envelhecimento durante uma semana. Tais tipos de orifícios na superfície do filme de látex são também evidenciados a partir de outras técnicas microscópicas mencionadas nesta tese.

Observa-se que a elevação máxima atingida pelos filmes **A** e **B** apresenta os valores iguais a 88 e 125 nm, respectivamente. No caso da **Figura 4.7.6 (C)** as características topográficas são totalmente diferentes de **A** e **B**. Observa-se na imagem topográfica **(C)** que há uma estrutura semelhante a um casco de tartaruga.

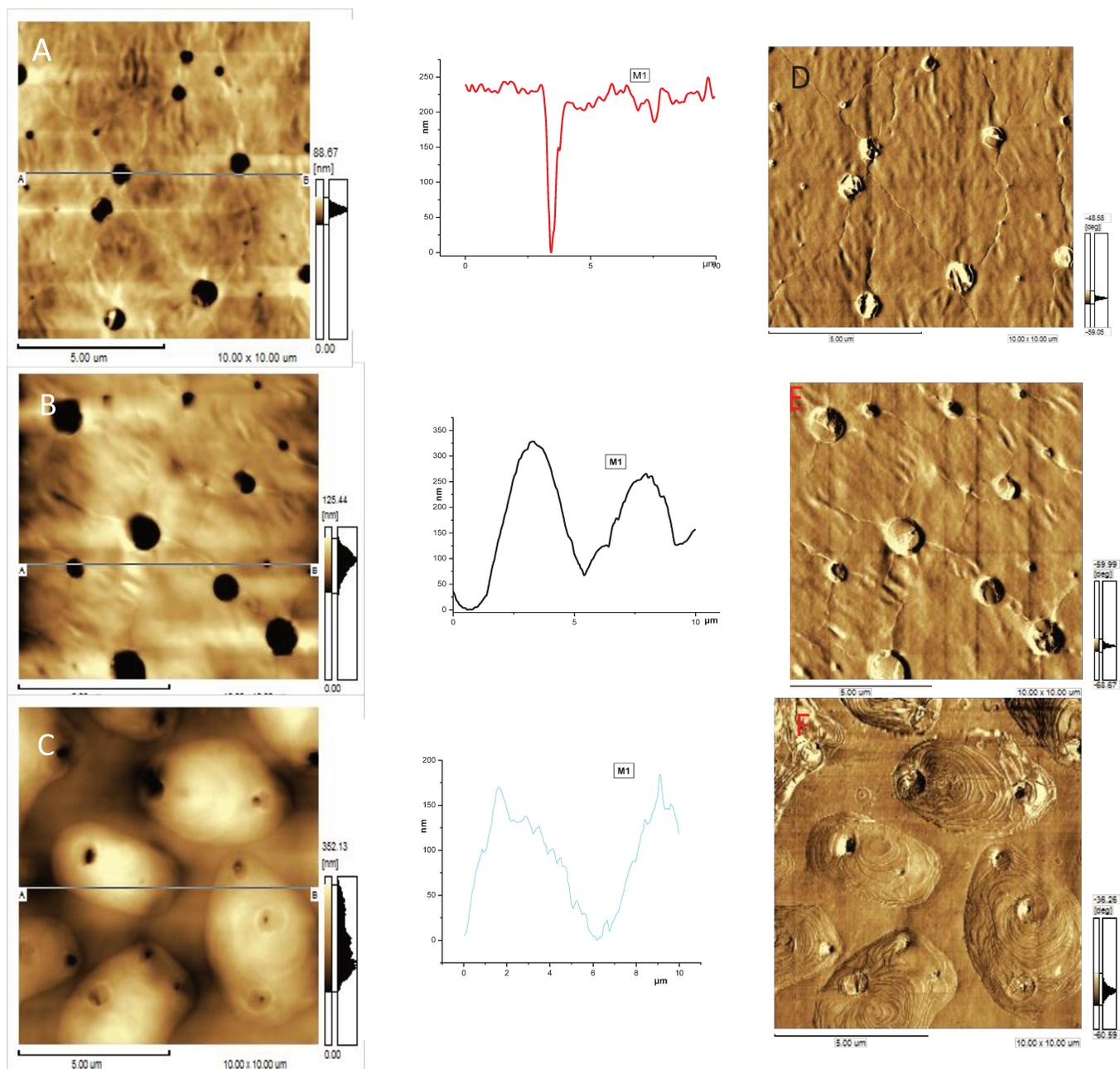
Além disso, os tamanhos dos orifícios neste filme eram pequenos, sendo que a maior elevação no filme pôde atingir um valor igual a 352 nm. Os orifícios encontrados na superfície do filme podem ser justificada devido à presença de bolhas de ar que se encontram aprisionada no látex e que podem sofrer ruptura, originando cavidade ao longo da superfície.¹⁶⁰

Sabe-se que a evaporação de água causa a deformação das partículas ao preencher o espaço, formando um filme vazio livre durante o final da primeira etapa de formação desse filme. Isto significa que este filme está no primeiro estágio da formação, mesmo após uma semana do envelhecimento.

A questão que se coloca é a seguinte: porque as concavidades ainda existem após um mês de envelhecimento? A resposta poderia ser: devido à presença de concavidades de grandes dimensões, que não estão preenchidas, devido à lenta deformação das partículas ao final da primeira etapa de formação do filme. As ondulações ou o modo como a estrutura semelhante ao casco de tartaruga exista, podem ser justificados devido à justaposição imperfeita de

¹⁶⁰ Lauren, N.; Christopher, M.F.; Robert, G.G. *Progress in organic coatings* **2005**, 53,112-118

domínios ordenados, que são enriquecidos com tensoativo, ao longo da superfície.



Figuras 4.7.3. Micrografias de AFM obtidas por varredura de não-contato de látex M1: topografia e perfil da linha (Período de envelhecimento: A- 24 horas, B- uma semana, C- um mês) e contraste de fase (Período de envelhecimento: D- 24 horas, E- uma semana, F- um mês)

As imagens de contraste de fase não evidenciaram uma diferença significativa. Nestas imagens, as superfícies dos filmes aparecem mais escuras, representando as regiões de material mais duro, embora existam alguns pontos brilhantes especificamente os orifícios mostrado nas imagens topográficas ao longo da superfície do filme, correspondendo a regiões mais suaves ou que apresentam módulo de elasticidade com menor valor.

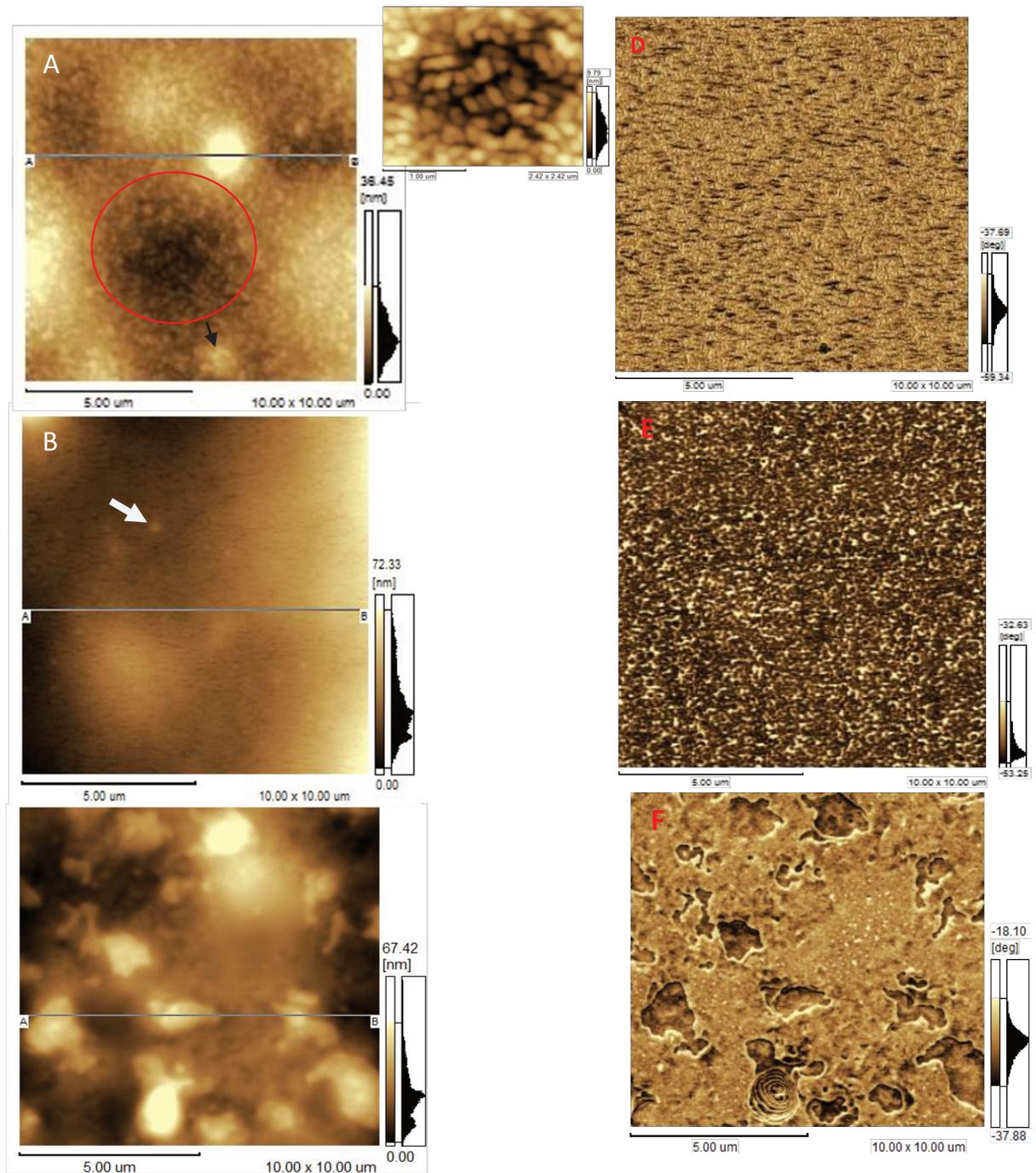
4.7.4. Látex M12

A **Figura 4.7.4** mostra as imagens topográficas das amostras M12: **A**, **B**, e **C**, que foram obtidas após: 24 horas, uma semana e um mês, de secagem, respectivamente. As imagens: **D**, **E** e **F**, são imagens de contraste de fase da mesma área para: **A**, **B** e **C**, respectivamente.

Na imagem topografia **Figura 4.7.4 (A)** 24 horas de secagem. Na imagem de topografia observa-se que o filme não é liso, é possível observar os contornos das partículas, o que indica que as partículas não estão coalescidas e o maior desnível atinge 35 nm. Algumas características podem ser observadas nesta amostra que não são apresentados pelos outros, ou seja, partículas individuais são claramente visíveis, e não esférica, sendo alongados, que também é mostrado na imagem ampliada (**AA**) da região cercada. Observa-se algumas partículas aglomeradas indicados com setas.

A imagem fotográfica **B** da **Figura 4.7.4**, não é possível observar nitidamente as fronteiras das partículas como no filme de 24 horas de secagem **A**. Embora coalescido, é possível observar os contornos das partículas, o que indica que as partículas não estão totalmente coalescidas. Observa-se também algumas partículas grandes na superfície do filme, mas é difícil decidir se é

partículas individuais ou aglomerados de partículas. A imagem fotográfica (**Figura 4.7.5 C**) Observa-se que não é possível observar nitidamente as fronteiras das partículas como nos filmes, seca aPOSE de 24 horas e semana, o que sugere que partículas no filme coalescido houve uma avançada interdifusão do polímero.



Figuras 4.7.4. Micrografias de AFM obtidas por varredura de não-contato de látex M12: topografia (Período de envelhecimento: A- 24 horas, B- uma semana, C- um mês) e contraste de fase (Período de envelhecimento: D- 24 horas, E- uma semana, F- um mês)

A imagem de fase F observa-se há alguns domínios mais escuros (duras), esses domínios são encontrados como regiões mais altas nas imagens topográficas. Embora haja também pequenos domínios brilhantes mostrando regiões moles da superfície do filme.

4.7.5. Látex UN23

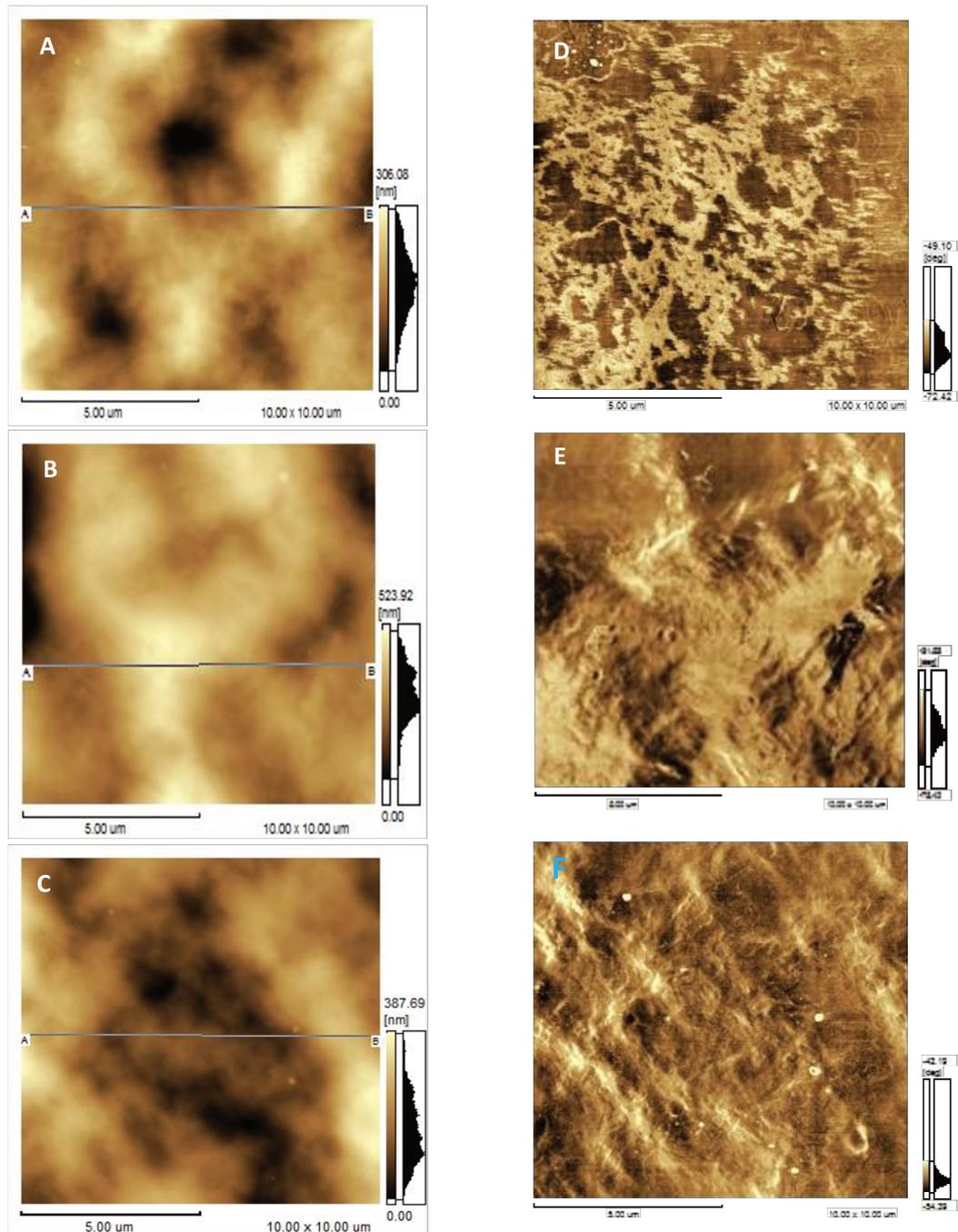
A **Figura 4.7.5** mostra imagens topográficas das amostras: UN23, **A**, **B**, e **C**, que foram obtidas após: 24 horas, uma semana e um mês, de secagem, respectivamente. As imagens: **D**, **E** e **F**, são imagens de contraste de fase da mesma área para: **A**, **B** e **C**, respectivamente.

É interessante se notar que o filme de látex feito de com o álcool laurílico (tensoativo) não se torna diferente com o envelhecimento. Na imagem de topografia, observa-se que o filme não é liso e, embora coalescido, não se torna possível observar os contornos das partículas, o que indica que as partículas estão totalmente coalescidas, ou seja, a interdifusão das cadeias poliméricas é completa.

As imagens topográficas e de fase foram obtidas simultaneamente durante a operação do instrumento em modo sem contato. Nas imagens de contraste de fase, filmes envelhecido 24 horas apresentam pouco contraste ao longo da superfície, podendo ser observadas algumas regiões brilhantes conectadas, que são apresentam menor dureza, sendo que nesses sítios poderia haver presença de água ou tensoativos, do que no um fluxo de água ao longo da superfície.^{161,162}

¹⁶¹ M.H. de Sá *et al.* *Surf. Interface Anal* **2011**, 43,1160–1164

¹⁶² Budhlall, B. M.; Shaffer, O. L.; Sudol, E. D.; Dimonie, V. L.; El-Aasser, M. S. *Langmuir* **2003**, 19, 9968-9972



Figuras 4.7.5. Micrografias de AFM obtidas por varredura de não-contato de látex UN23: topografia (Período de envelhecimento: A- 24 horas, B- uma semana, C- um mês) e contraste de fase (Período de envelhecimento: D- 24 horas, E- uma semana, F- um mês)

As imagens **E** e **F** não apresentaram um contraste de fase significativo, embora existam alguns pontos brilhantes (sítios de menor dureza) ao longo da superfície. Pode ser constatado que a superfície é homogênea, sendo que quase toda essa região corresponde ao disco rígido (fase escura).

Observa-se também que os filmes consistem em regiões elevadas separadas por vales. As regiões mais elevadas e com desnível máximo, são: **A** (306 nm), **B** (523 nm), e **C** (387 nm), respectivamente. Uma outra observação importante é que podem ser constatados alguns orifícios, defeitos de embalagem e protuberâncias os quais podem ser visualizados ao longo da superfície. Todavia, resultados semelhantes na superfície do filme envelhecido foram obtidos por de Sá et al.¹⁴⁴

Capítulo 5

Discussão geral

E o Céu, edificamo-lo com vigor, por certo, somos Nós que o
estamos ampliando

51-47

5 Discussão geral

Os látexes foram preparados via polimerização em emulsão, com o emprego do método de pré-emulsão, sendo que os efeitos iniciais dos tensoativos foram observados visualmente ainda durante a preparação da pré-emulsão. Quando foram utilizados o tensoativo Renex 1000 [nonilfenol etoxilado [NP (EO)₁₀₀] e a mistura 50:50 de Renex 1000 com Renex 40 [nonilfenol etoxilado [NP(EO)₄₀], foram obtidas emulsões em que se observou valores elevados de viscosidade. Quando o tensoativo não-iônico Renex 1000 e uma mistura com Renex 40, foram utilizados na preparação de pré-emulsão, observou-se um aumento da viscosidade com o grau de etoxilação da cadeia, o que pode ser justificado ao se considerar a presença de cadeias longas solvatadas nas superfícies das partículas.

As outras pré-emulsões foram preparadas a partir dos diferentes tensoativos, devendo se salientar que tais emulsões eram uniformes além de não mostraram alta viscosidade. As pré-emulsões permaneceram homogêneas durante todo o período de tempo de adição na síntese, ou seja, cada pré-emulsão se manteve estável por pelo menos 4 horas.¹⁶³

Quando os dados na **Tabela 4.1** são comparados, há várias observações que podem ser relatadas a respeito dos efeitos dos tensoativos. Os resultados das medidas dos diâmetros efetivos das partículas dos látexes evidenciam que os tensoativos com maior número de unidades de óxido de etileno originam partículas com menor diâmetro efetivo.^{164,165} No caso da mistura dos

¹⁶³ Ayfer, S.; e Húseyin, Y. *Polym. Adv. Technol* **2006**, 17, 855–859

¹⁶⁴ Ayfer, S.; e Húseyin, Y. *Journal of applied polymer science* **2003**, 90, 537-543

¹⁶⁵ Nikos, L. *Macromol. Chem. Phys* **2001**, 202, 2614-2622

tensoativos: Renex 40 e SDS, de acordo com Li-Jen Chen ¹⁶⁶ et al., foi observado que ao se misturar uma pequena quantidade do SDS com tensoativos não-iônicos, podem ser obtidos látexes cujas partículas apresentavam pequenos valores de diâmetro e que se encontravam presentes em maiores quantidades ^{167,168}.

Os resultados de polidispersidade variavam muito quanto ao tamanho das partículas, o que se mostrou dependente do tipo do tensoativo presente. A existência de uma polidispersão estreita ocorreu no caso do látex M1, o qual se relaciona a um menor valor de diâmetro de partícula (**Tabela 4.1**). Xiaoli Zhu et al., relataram que um aumento na quantidade do tensoativo resultou na obtenção de partículas com menores dimensões, além da obtenção de uma distribuição de dimensões que era estreita, no caso do látex híbrido do poliuretano acrílico, ao se utilizar de forma independente, diferentes tensoativos aniônicos e não iônicos. ¹⁶⁹

O potencial ζ desempenha um papel importante nas caracterizações eletrocinéticas das interfaces sólido-líquido. A magnitude do potencial zeta pode ser considerada para se prever a estabilidade do produto obtido. Caso as partículas da emulsão do polímero tenham um valor de potencial ζ muito negativo ou muito positivo, elas estarão propensas a se repelirem. No entanto, caso as partículas do polímero em emulsão apresentem valores baixos para o potencial ζ ocorrer a coagulação de látex, o que indica que o sistema é instável.

¹⁶⁶ Li-Jen, C. et al. A: *Physicochemical and Engineering Aspects* **1997**, 122, 161-168

¹⁶⁷ Amalvy, J.I. *Pigment & Resin Technology* **1998**, 27, 20-27

¹⁶⁸ Chorng-Shyan, C et al. *Polymer* **1977**, 38, 1977-1984

¹⁶⁹ Xiaoli, Z. et al. *Progress in Organic Coatings* **2008**, 62, 251–257

Geralmente, a estabilização das emulsões poliméricas pode ser lograda via estabilização estérica ou através da estabilização eletrostática.¹⁷⁰

Os látexes sintetizados apresentaram potenciais ζ com valores negativos, os quais variavam entre: -10 e -58 mV. O valor que é menos negativo está relacionado com o látex preparado com um tensoativo etoxilado de cadeia mais longa (Renex 1000), sendo que na sequência pode ser mencionado o caso do látex sintetizado a partir de uma mistura contendo 50% do Renex 40 e 50 % do Renex 1000.

Valores negativos para o potencial ζ nos látexes são devidos às cargas negativa. O látex produzido com a participação de tensoativo aniônico, apresentou um valor de potencial ζ mais negativo, o que evidencia a contribuição do tensoativo aniônico para a existência de partículas com carga negativa^{171,172}.

Também foram investigadas com o emprego do DSC, as ocorrências de três tipos de água relacionados com as partículas do látex. Os resultados mostraram que não foi muito significativa a influência dos tensoativos em termos do tipo de água sorvida. Observa-se que a água congelável ligada (Y) foi observada apenas no caso do látex M1, sendo que a existência da água congelável ligada também era de se esperar no caso do látex MS4, graças ao emprego do tensoativo SDS, o qual é mais hidrofílico, embora a presença de uma maior quantidade de água não-congelável ligada tenha sido encontrado no caso da amostra MS4.

¹⁷⁰ Heloisa, C. S. *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, 305, 256–263

¹⁷¹ Nambam, J.S.; Jhon, P. *Journal of Colloid and Interface Science* **2012**, 366, 88–95

¹⁷² Marinova, K. G. *Langmuir* **1996**, 12, 2045-2051

A percentagem de água livre foi quase igual em todas os látexes, sendo que a presença da água congelável e da não-congelável não pode ser relacionada com o tensoativo utilizado. Também pode ser observado que os tipos de água identificados não podem ser relacionados com as propriedades dos látexes (teor de sólidos, viscosidade, etc). Os efeitos dos tensoativos quanto à degradação térmica dos látexes também foram investigados se empregando o método da análise termogravimétrica (TGA). Os resultados apresentados nesta tese indicam: 2 (M1), 3 (M12, UNO, UN23) e 4 (M41, MS4) etapas de degradação. As eliminações de substâncias voláteis e de água da amostra M1 ocorrem numa única etapa, enquanto que ocorre em duas etapas em todas as outras amostras, o que indica a ocorrência de diferentes etapas, que não é muito significativa, como caso da faixa de temperatura atribuída.

No caso da amostra M1, esta faixa de temperatura é mais baixa do que no caso de todas as outras amostras. Digno de nota é o fato de que a eliminação percentual corresponde à soma das duas primeiras etapas nas amostra M12 e M41, que são quase iguais ao primeiro passo relacionado com a amostra M1.¹⁷³

No caso da eliminação de água e de compostos voláteis, de fato, ao se considerar a primeira etapa, a faixa de temperatura relacionada com a amostra M1 é mais elevada em comparação com as outras amostras. Tal observação propicia duas informações importantes: no caso da amostra M1, toda a água e os voláteis foram eliminados na primeira etapa e as moléculas de água não se encontravam aprisionadas no interior das cadeias poliméricas. Todas as outras amostras mostram duas etapas relacionadas à eliminação de água.

¹⁷³ Agostini, D. L. S.; Constantino, C. J. L. and Job, A. E. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2008**, 3, 703–707

Foram obtidos filmes das submonocamadas dos látices das amostras que foram analisados com a técnica de TEM. Foram observadas diferenças claras quanto à morfologia desses filmes de látex, as quais estavam relacionadas com o tensoativo empregado. As amostras: M12 e M41, foram sintetizadas a partir de uma mistura dos mesmos tensoativos, sendo que as quantidades destes eram diferentes. A mudança de uma pequena fração de tensoativos originou látexes com morfologias muito distintas. A micrografia de TEM da amostra M12 mostra que as partículas se encontravam agregação em diferentes formas. No caso da amostra M41, pôde ser observada a presença de um filme contínuo do látex, sendo que enquanto algumas partículas se encontravam agregadas, outras, apresentando diferentes dimensões, encontravam-se dispersas ao longo da superfície do filme.

Nesta tese, pôde ser observado que o látex M1, que foi preparado a partir do tensoativo puro Renex 1000, apresenta uma morfologia muito diferente. Micrografia TEM da amostra M1 indica a presença de partículas que se encontram relativamente monodispersas ao longo de toda a superfície do filme. Outro efeito interessante que se observa se relaciona com a imagem 4.5.6 (campo claro), a qual mostra a presença de pontos escuros que não apresentam contrastes completamente invertidos na imagem de energia filtrada, indicando que há presença de um constituinte muito diferenciado tanto químicamente, quanto fisicamente.

Também foi observado no presente trabalho, que a polimerização na presença de um tensoativo não-iônico etoxilado com comprimento de cadeia igual a (EO)₂₀ (UNO), resulta na obtenção de partículas que são uniformes sobre o substrato. Percebe-se que o látex apresenta grande facilidade para se coalescer, e obtenção de um filme uniforme. Outra amostra (UN23), sendo que

neste caso, o centro das partículas é constituído por um material mais denso, enquanto que as fronteiras são constituídas por um material liso.

No caso do látex preparado a partir de um mistura dos tensoativos SDS e o Renex 40, foram observadas morfologias muito diferentes. Também pôde ser observado que as partículas coalescidas se encontram acumuladas em formas arredondadas e irregulares. As partículas individuais podem ser observadas como mostrado na imagem ampliada, com escala de 500 nm .

As imagens do AFM obtidas referem a filmes que foram envelhecidos: 24 horas por semana e um mês são muito interessantes.

No caso das imagens dos filmes que foram obtidas após 24 horas de envelhecimento, pode ser observada a presença de partículas deformadas, sendo que não foram identificadas partículas individuais nas amostras do látex. A amostra M12 mostra que há presença de partículas agregadas com formatos alongados. Também foram observadas as presenças de pequenos orifícios ao longo das superfícies das amostras: M41 e M1, os quais conferiram às suas superfícies maior rugosidade^{174,175}. As imagens de contraste de fase são muito homogêneas, embora as áreas elevadas nas imagens topográficas possam ser identificadas como relacionadas a uma maior dureza, como pode ser inferido com base nas imagens de contraste de fase. As existências de linhas finas brilhantes são visíveis na imagem de contraste de fase da amostra MS4.

As imagens topográficas dos filmes, obtidas após uma semana, indicam a presença de morfologias pouco diferentes. Os buracos presentes ao longo da superfície fechada graças à coalescência das partículas¹⁷⁶ exceto da amostra

¹⁷⁴ Xin-Gui, Li *et al.* *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2004**, 248, 111–120

¹⁷⁵ Xianyong, Y. *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, 346, 72–78

¹⁷⁶ Lin.F e Meier.J. *Langmuir* **1995**, 11, 2726-1739

M1. O filme relacionado à amostra M12 indica que há presença de partículas alongadas dispostas segundo um formato esférico, sendo que mesmo assim seus contornos são visíveis. O arranjo esférico e a deformação podem se originar graças à existência de uma tensão superficial ao longo da interface ar-água.^{177,178}

No caso da amostra M41, a qual foi envelhecida após um mês, podem ser observadas as presenças de alguns aglomerados de partículas que se encontram parcialmente coalescidos e que também apresentam elevações mais baixas, em comparação com o caso em que o envelhecimento ocorre durante uma semana. Ao longo da superfície do filme da amostra MS4, há algumas regiões brilhantes na forma de camadas interligadas. Tais regiões já foram confirmadas a migração de tais materiais iônicos ou hidrofílicos à superfície do filme do látex, com o envelhecimento.¹⁷⁹

A superfície do filme da amostra M1 se torna mais áspera com a presença dos aglomerados de partículas, além do fato de que os orifícios se tornam menores. No caso da amostra UN23 não se observam alterações topográficas especiais, mesmo após a ocorrência de períodos de envelhecimento que podem ser estender de 24 horas a um mês. Tal constatação indica que o tensoativo contendo cadeia etoxilada com 23 unidades foi capaz de facilitar o processo de coalescência¹⁸⁰.

Uma mudança importante no contraste de fase foi identificada no caso da amostra MS4, considerando-se que foram identificadas na imagem duas camadas distintas. Arnold et al. recentemente observaram em sistema diferente

¹⁷⁷ Xiaobo Gong, H.; Ted Davis, L. E. Scriven. *J. Coat. Technol. Res* **2008**, 5, 271–283

¹⁷⁸ La. A. W. C. et al. *Europhys. Lett* **2002**, 60, 717–723

¹⁷⁹ Amauri, J. K.; Carlos, A. R. C.; e Galembeck, F. *Langmuir* **2001**, 17, 7886–7892

¹⁸⁰ Lynda A.C.; Richard A. et al. *Polymer* **2002**, 43, 6421–6428

de monômeros e tensoativos, uma camada semelhante a está que relacionada à presença de SDS.¹⁴¹

Os resultados de AFM da amostra MS4 corroboram com os resultados obtidos com a TEM. As imagens obtidas com a AFM indicam as presenças de regiões duras e macias como camadas onduladas ao longo da superfície do filme. Estas observações também corroboram com o resultado de gradiente de densidade, que mostra a presença de duas bandas: uma banda fina, que está presente na parte superior e uma banda espessa, que está presente na parte inferior.

Capítulo 6

Conclusões

Os céus e a terra eram um todo compacto, e Nós desagregamo-los, e fizemos da água toda coisa viva. Quran: 21:30

6 Conclusões

A copolimerização em emulsão utilizando um mesmo protocolo, mas diferentes tensoativos produzem partículas de látexes com diferenças significativas em várias propriedades: potencial ζ , morfologia, capacidade de formação de filme, heterogeneidade e tamanho das partículas.

1. A mudança no tensoativo possibilita variações do diâmetro efetivo das partículas, entre 54 e 180 nm sendo que:
 - Os mesmos tensoativos com cadeias hidrofílicas pequenas originam partículas maiores;
 - Os tensoativos misturados em diferentes proporções originam látexes com propriedades diferentes;
 - Não há correlação simples entre o HLB do tensoativo e o tamanho das partículas, ao se considerar tensoativos com cadeias hidrofóbicas muito diferentes.
2. Todos os látexes apresentam potencial ζ com valores negativos sendo que:
 - Os tensoativos com cadeias EO mais longas, resultam em menores valores para o potencial ζ .
 - Em uma mistura dos tensoativos: Renex [(EO)₁₀₀ + (EO)₄₀] o valor do potencial ζ é menos negativo do que utilizando (SDS + (EO)₄₀).
3. As partículas dos látexes de poli(S-BA-AA), que foram estabilizadas ao se utilizar diferentes tensoativos apresentam heterogeneidade e são constituídas por diferentes subpopulações de partículas, que foram detectadas através da centrifugação num gradiente de densidade.

4. A presença de água ligada congelável foi identificada apenas na amostra M1, sintetizada com o emprego do tensoativo Renex 1000, ((EO)₁₀₀). A água não-congelável e a livre foram observadas em todos os látexes.
5. Micrografias AFM dos filmes dos látices apresentam topografias e contrastes de fase muito diferentes, que mudam com o envelhecimento do filme, dentro do período de envelhecimento de um mês.
 - O látex UN23 preparado com tensoativo álcool laurílico não evidenciou quaisquer alterações topográficas e de contraste de fase, após o período de envelhecimento de 24 horas até um mês;
6. Propriedades dos filmes, como a adesão e a rugosidade podem ser alteradas simplesmente com base na escolha do tensoativo, durante a polimerização em emulsão.

Com base nos resultados mencionados acima, conclui-se que os tensoativos são elementos decisivos para a determinação e o controle de muitas diferentes propriedades das emulsões durante a fabricação, armazenagem e aplicação. Portanto, é possível obter látexes muito diferentes com os mesmos monômeros e mesmo procedimento de polimerização, mas mudando simplesmente o tensoativo.