
**Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química**

**“ESTABILIZAÇÃO DE LÁTEX POLIMÉRICOS POR
SORÇÃO DE SOLVENTES ORGÂNICOS”**

Dissertação de Mestrado
Área de Concentração: Físico-Química

Aluno: Atilio de Oliveira Cardoso
Orientador: Fernando Galembeck

Campinas –SP
Maio de 1998



Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Biblioteca

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Fernando Galembeck pela sugestão do tema e pela orientação na realização deste trabalho.

Agradeço à Maria do Carmo pelo apoio técnico e pela amizade.

Agradeço à Cláudia pelo auxílio no uso do espectrofotômetro.

Agradeço ao Mário (da oficina mecânica) e ao Natanel (da oficina eletrônica).

Agradeço ao Iveraldo e à Eliane (setor de desenhos) pela ajuda na obtenção de figuras e slides.

Agradeço aos colegas e aos camaradas de laboratório: Flávio, Vítor, Carlos Leite, Tereza, Míriam, Marcelo Gandur, André H. Cardoso, Renato Massami, Ricardo Soares, Marisa Beppu, Carlos Cesar Bezerra, Elizabeth e Marcelo Mantovani

Agradeço especialmente ao André H. Cardoso, ao Vítor e ao Renato Massami pelas discussões teóricas variadas, pertinentes ou não a este trabalho.

Agradeço ao CNPq e à Fapesp pelo suporte financeiro.

Agradeço aos amigos João Luís, Sônia, Celso, Gilmar, Leni, Carlinhos I, Cristina, Carlinhos II, Eliana, Márcia, Machado, Júnior e Paula.

Agradeço aos amigos: Márcio, Mara, Antonio, Arari, Lidiane, Juliane, Tatiane e Valdez.

Agradeço especialmente ao meu pai João Américo Cardoso, à minha mãe Sebastiana Aparecida Petreca Cardoso e aos meus irmãos Américo, Maria, Terezinha, Airton, Isabel e Paulo.

*Dedico este trabalho ao meu pai João
e à minha mãe Sebastiana.*

ATÍLIO DE OLIVEIRA CARDOSO

Av. Getúlio Vargas, 557

Brasileiro

Jardim Santa Marta Itapira - SP

soteiro

CEP 13970-000

32 anos

Tel. (019) 863-8231

EDUCAÇÃO

PÓS-GRADUAÇÃO

Mestrado em Química (área de Físico-Química) 1998

Estabilização de Látex Poliméricos por Sorção de Solventes Orgânicos

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Orientador: prof. Fernando Galembeck

GRADUAÇÃO

Licenciado em Química (1993)

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

MAGISTÉRIO

No Grupo Educacional Integrado (Itapira-SP), lecionei aulas de química para alunos de curso pré-vestibular, no período de Abril de 1990 a Julho de 1991.

Na EEPSG Antônio Alves Aranha (Valinhos-SP), lecionei aulas de química para alunos do segundo grau regular, no período de Fevereiro a Dezembro de 1993.

No período de Agosto a Dezembro de 1993, lecionei aulas de química para alunos do curso preparatório para ingresso na Escola de Cadetes de Campinas, sob a direção do Coronel Vítor Bonfin.

Na escola Casa do Saber (Campinas-SP), lecionei aulas de química para alunos do segundo grau supletivo, no período de Fevereiro a Agosto de 1995.

INDÚSTRIA

Chefe do laboratório de análise de processo, Usina Moema – Açúcar e Alcool LTDA. Orindiúva –SP. Janeiro a Agosto de 1994.

APRESENTAÇÃO/PUBLICAÇÃO

"Síntese e caracterização de látex copolimérico de poli(estireno-co-metacrilato de butila)."

André Herzog, Atilio Cardoso, João Pedro Zimmermann e Fernando Galembeck
15ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ)
Caxambú MG, 1992

"Caracterização de látex por centrifugação em gradiente de densidade."

José Machado Moita Neto, André Luiz Herzog Cardoso, Ana Paula Testa, Atilio Cardoso e Fernando Galembeck"

10^o Congresso Brasileiro de Ciência dos Materiais (CBCIMAT)
Águas de Lindóia SP, 1992

"Heterogeneidade química em látex copoliméricos de poli[estireno-co-(metacrilato de butila)."

André Herzog, Atilio Cardoso e Fernando Galembeck
16ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ)
Caxambú MG, 1993

"Obtenção e caracterização de látex poliméricos."

André Luiz Herzog Cardoso, Atilio Cardoso, Fernando Galembeck
Polímeros: Ciência e Tecnologia, Ano II, N° 3, 1992

"Estabilização de Látex Poliméricos por Sorção de Solventes Orgânicos. Uma aplicação do Número de Débora."

Atilio de Oliveira Cardoso e Fernando Galembeck.
19ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ)
Poços de Caldas MG, 1996.

"Chemical Heterogeneity in Poly[styrene-co-(butyl methacrylate). Copolymer Latexes Prepared Using Different Monomer Addition Modes. A Study by Isopycnic Centrifugation in Density Gradient."

André Herzog, José Machado Moita Neto, Atilio de Oliveira Cardoso e Fernando Galembeck.
Colloid & Polymer Science, 275(3), 244-249, 1997.

"A New Factor in Colloidal Stability: Latex Stabilization by Polymer Swelling Solvents"

Atilio de Oliveira Cardoso and Fernando Galembeck.
Journal of Colloid and Interface Science, 182, 614-616, 1996.

TRABALHO PREMIADO

O trabalho "Estabilização de Látex Poliméricos por Sorção de Solventes Orgânicos. Uma Aplicação do Número de Débora" foi premiado pela Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência – SBPC (48ª Reunião Anual, São Paulo- SP, 1996), como o melhor trabalho científico na área de ciência exatas, nível mestrado.

RESUMO

Estabilização de Látex Poliméricos por Sorção de Solventes Orgânicos

A estabilidade coloidal à adição de NaCl, de látex homopoliméricos de poliestireno (PS-M e PS-LEV), e copoliméricos de poli[estireno-co-(metacrilato de butila)] (P(SBMA), PS/PBMA e PBMA/PS) foi modificada pelo intumescimento das partículas com tolueno e clorofórmio, obtido pela exposição dos látex a vapores dos solventes, a 25 °C.

Os látex foram obtidos por polimerização em emulsão aquosa. $K_2S_2O_8$ e $Na_2S_2O_4$ foram usados como iniciadores de polimerização na síntese dos látex homopoliméricos e copoliméricos, respectivamente. O surfactante Renex 300 (não-iônico) foi usado na síntese do látex PS-LEV. Os surfactantes SDS (aniônico) e Brij 35 (não-iônico) foram usados na síntese do látex PS-M. SDS e Renex 300 foram usados na síntese dos látex copoliméricos. P(SBMA) é um copolímero aleatório, obtido pela polimerização simultânea dos monômeros. PS/PBMA e PBMA/PS possuem domínios homopoliméricos, obtidos pela polimerização sequencial dos monômeros. As partículas do látex PS/PBMA apresentam um caroço de poliestireno recoberto por uma casca de polimetacrilato de butila.

A estabilidade dos látex em tempo curto foi determinada medindo a variação da turbidez das dispersões ($\lambda = 600$ nm), durante os 30 segundos subsequentes à adição do sal.

A velocidade inicial de coagulação do látex P(SBMA) diminuiu por um fator de 10 após 20 horas de exposição a tolueno.

Experimentos de titulação turbidimétrica usando NaCl mostraram que tolueno e clorofórmio influem diferentemente sobre a velocidade inicial de coagulação dos látex PS-M, P(SBMA), PS/PBMA e PBMA/PS. A estabilização por tolueno é mais intensa para os látex P(SBMA) e PBMA/PS do que para o látex PS/PBMA, mas tolueno não altera a estabilidade do látex PS-M. Clorofórmio estabiliza os látex P(SBMA), PBMA/PS e PS-M, mas não estabiliza o látex PS/PBMA.

Titulações turbidimétricas (com NaCl) do látex P(SBMA), realizadas a 25 e 80 °C, mostraram que o aquecimento aumenta a estabilidade das partículas desse látex. A T_g desse látex é aproximadamente 50 °C.

A influência de tolueno e clorofórmio sobre a estabilidade em tempo longo dos látex PS-M, P(SBMA), PS/PBMA, PBMA/PS e PS-LEV, em NaCl 0,32 M, foi determinada por medidas da turbidez do sobrenadante das dispersões após 24 e 48 horas da adição do sal. Os látex foram expostos aos solventes por 48 horas, e amostras não expostas foram usadas com controle. Os látex P(SBMA), PS/PBMA, PBMA/PS e PS-LEV foram estabilizados por tolueno e clorofórmio, e ocorreu completa coagulação as amostras controle e das amostras de látex PS-M expostas a tolueno e clorofórmio. Outros látex homopoliméricos de poliestireno (PS-THS e PS-11) e copoliméricos de poli[estireno-co-(2-hidroxietil metacrilato)] (PS/HEMA) e poli[estireno-co-(acrilamida)] (PS/AAM) também foram submetidos a este experimento.

Os látex PS-THS, PS/HEMA e PS/AAM foram obtidos na ausência de surfactantes, usando K_2SO_4 como iniciador de polimerização. O látex PS-11 foi estabilizado com Renex 300, e a polimerização foi iniciada com um sistema redox ácido ascórbico/ H_2O_2 .

O látex PS/HEMA coagula completamente quando exposto ou não exposto aos solventes. Os látex PS-11, PS/AAM e PS/HEMA, independente da exposição aos solventes, não coagularam.

Usando a técnica de espectroscopia de correlação de fótons foi observado um aumento de 5 a 10% no diâmetro efetivo médio das partículas de látex PS/PBMA, PBMA/PS e PS-THS, após 48 horas de exposição aos solventes. Entretanto, a exposição a clorofórmio aumentou em 100% o diâmetro efetivo das partículas de látex PS-M, enquanto tolueno causou um aumento em torno de 10%. Ambos os solventes diminuem em aproximadamente 5% o diâmetro efetivo das partículas de látex P(SBMA).

Medidas de mobilidade eletroforética mostraram que tolueno e clorofórmio não afetam o potencial zeta das partículas do látex P(SBMA), após 48 horas de exposição.

Essas observações experimentais indicam que os solventes não intensificam a repulsão elétrica ou estérica entre as partículas através do aumento da densidade de carga superficial ou da indução de rugosidades (hairs) na superfície das partículas.

Dois hipóteses são discutidas, para explicar esses resultados: i) o intumescimento com os solventes diminui a capacidade das partículas em dissipar a energia cinética de colisão, de forma que as partículas colidem entre si mas não coalescem; ii) os solventes afetam o tempo de relaxação da dupla camada elétrica, diminuindo a mobilidade de íons localizados na interface partícula/água.

ABSTRACT

Polymer Latex Stabilization by Swelling with Hydrophobic Solvents

The colloidal stability with regard to NaCl addition of homopolymer (PS-M and PS-LEV) polystyrene latexes and copolymer (P(SBMA), PS/PBMA and PBMA/PS) poly[styrene-co-butylmethacrylate]] latexes was modified by particle swelling with toluene and chloroform vapor, at 25 °C.

The latexes were obtained by aqueous emulsion polymerization. $K_2S_2O_8$ and $Na_2S_2O_8$ were used as polymerization initiators in the synthesis of homopolymer and copolymer latex, respectively. Renex 300 (non-ionic surfactant) was used in the synthesis of PS-LEV latex and SDS (anionic surfactant) and Brij 35 (non-ionic surfactant) were used in the synthesis of PS-M latex. The copolymer latex were stabilized by using SDS and Renex 300. The P(SBMA) latex is a random copolymer, obtained by simultaneous ppymerization of the monomers. The PS/PBMA and PBMA/PS particles to enclose homopolymers domains, that were obtained by two-stage polymerization of the monomers. The PS/PBMA latex particles to consist of a polystyrene core surrounded by a polybutylmethacrylate shell.

The short-term stability of the latex was determined by measuring the change in the turbidity of the dispersions ($\lambda = 600$ nm) during 30 seconds after NaCl addition, at 25 °C.

The initial coagulation rate of the pristine P(SBMA) latex within 0.25 M NaCl decays to 1/10 after 20 h of toluene vapor exposure.

Turbidimetric titration experiments using NaCl showed that toluene and chloroform have different influences on the initial coagulation rate of the PS-M, P(SBMA), PS/PBMA and PBMA/PS latexes. P(SBMA) and PBMA/PS latex are better stabilized by toluene than PS/PBMA, but toluene does not affect PS-M. Chloroform stabilizes P(SBMA), PBMA/PS and PS-M but does not affect PS/PBMA.

Turbidimetric titrations of the pristine P(SBMA) latex at 25 and 80 °C showed that its particles are stabilized by heating. A T_g approximately equal to 50 °C was found for this latex.

The toluene and chloroform influences on the long-term stability of the PS-M, P(SBMA), PS/PBMA, PBMA/PS and PS-LEV latexes within 0.32 M NaCl were verified by measurements of turbidity of the dispersions after 24 and 48 h of salt addition. The latexes were exposed 48 h to the vapors of the solvents and pristine latexes were used as the experimental control. P(SBMA), PS/PBMA, PBMA/PS and PS-LEV latexes were stabilized with toluene and chloroform, but complete coagulation of the pristine latexes and PS-M exposed latex occurs. Other homopolymer (PS-THS and PS-11) polystyrene latex and copolymer (PS/HEMA and PS/AAM) poly[styrene-co-(2-hydroxy ethylmethacrylate)] latex were also submitted to this experiment. PS/HEMA coagulates either with or without exposure to the solvents. Either pristine or exposed PS-THS, PS-11 and PS/AAM latexes do not exhibit coagulation.

PS-THS, PS/HEMA and PS/AAM latex were obtained by surfactant-free emulsion polymerization, using $K_2S_2O_8$ as initiator polymerization. Renex 300 was used in the synthesis of PS-11 latex, and the polymerization was initialized by ascorbic acid/ H_2O_2 redox system.

After 48 h exposure to the solvents, a 5 to 10% increase in the effective diameter of the particles was observed by photon correlation spectroscopy for the PS/PBMA, PBMA/PS and PS-THS latexes. However, chloroform caused a 100% increase in the particle effective diameter of PS-M latex, while toluene caused a 10% increase. Both solvents caused a 5% decrease in the particle effective diameter of P(SBMA) latex.

Electrophoretic light scattering measurements showed that toluene and chloroform do not affect the zeta potential of P(SBMA) latex particles, after 48 h exposure.

These experimental observations showed that the solvents do not enhanced the electric or steric particle repulsion by modification in the density charge or "hairiness" of particle surface.

Two hypotheses are discussed, to account for these observation: i) swelling solvents decrease the particles ability to dissipate the collision kinetic energy, so that particles collide but without joining each other, ii) the solvents affect the double layer time relaxation by decrease the mobility of ions localized at the particle/water interface.

ÍNDICE ANALÍTICO

| | |
|---|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 14 |
| 1.1 SISTEMAS COLOIDAIIS | 14 |
| 1.2 OS SÓIS LIOFÓBICOS | 14 |
| 1.3 ESTABILIDADE DE SÓIS LIOFÓBICOS | 15 |
| 1.3.1 <i>Forças de atração e repulsão entre partículas</i> | 15 |
| 1.3.2 <i>A dupla camada elétrica</i> | 17 |
| 1.3.3 <i>O potencial zeta</i> | 19 |
| 1.3.4 <i>Forças repulsivas e estabilidade</i> | 20 |
| 1.3.5 <i>A teoria DLVO</i> | 21 |
| 1.3.6 <i>Estabilização e desestabilização por mecanismos não-iônicos</i> | 24 |
| 1.3.6.1 <i>Estabilização estérica</i> | 24 |
| 1.3.6.2 <i>Estabilização e desestabilização por depleção</i> | 25 |
| 1.3.6.3 <i>Estabilização por solvatação</i> | 25 |
| 1.3.6.4 <i>Floculação polimérica</i> | 26 |
| 1.4 CINÉTICA DE COAGULAÇÃO | 26 |
| 1.5 LÁTEX POLIMÉRICOS | 28 |
| 1.5.1 <i>Propriedades ópticas de látex</i> | 29 |
| 1.5.2 <i>Teorias de espalhamento de luz</i> | 29 |
| 1.5.3 <i>O espalhamento dinâmico de luz</i> | 33 |
| 1.5.4 <i>Intumescimento de partículas de látex</i> | 33 |
| 1.5.5 <i>Estabilidade de látex poliméricos</i> | 34 |
| 1.6 O NÚMERO DE DÉBORA | 36 |
| 2 PARTE EXPERIMENTAL | 39 |
| 2.1 REAGENTES UTILIZADOS NOS EXPERIMENTOS | 39 |
| 2.1.1 <i>Látex poliméricos</i> | 39 |
| 2.1.1.1 <i>Síntese</i> | 39 |
| 2.1.1.2 <i>Purificação</i> | 42 |
| 2.1.1.3 <i>Propriedades</i> | 42 |
| 2.1.2 <i>Tolueno e clorofórmio</i> | 43 |
| 2.1.3 <i>Água deionizada</i> | 43 |
| 2.1.4 <i>NaCl e KCl</i> | 43 |
| 2.1.5 <i>Sacarose e Ficoll</i> | 44 |
| 2.2 TÉCNICAS UTILIZADAS | 44 |
| 2.2.1 <i>Limpeza de recipientes e aparelhos volumétricos</i> | 44 |
| 2.2.2 <i>Sorção de tolueno e clorofórmio em látex</i> | 44 |
| 2.2.3 <i>Centrifugação de látex em gradientes de densidade</i> | 45 |
| 2.2.3.1 <i>Obtenção dos gradientes e centrifugação</i> | 45 |
| 2.2.3.2 <i>Registro da distribuição de látex no gradiente de densidade, após a centrifugação.</i> | 45 |
| 2.2.4 <i>Determinação de variações na taxa de coagulação</i> | 47 |
| 2.2.5 <i>Determinação de tamanho de partícula através de espectroscopia de correlação de ftons (PCS).</i> | 49 |
| 2.2.6 <i>Determinação de potencial zeta por eletroforese</i> | 51 |
| 2.3 EXPERIMENTOS REALIZADOS | 54 |

| | | |
|--------------|---|-----------|
| 2.3.1 | Ensaio de centrifugação em gradientes de densidade | 54 |
| 2.3.1.1 | Centrifugação de látex P(SBMA) e PS/PBMA em gradientes de densidade de sacarose contendo 0,5 M de NaCl, após diferentes tempos de exposição dos látex a tolueno. | 54 |
| 2.3.1.2 | Fracionamento de agregados de partículas de látex PS/PBMA por velocidade de sedimentação. | 55 |
| 2.3.2 | Determinação de cinética de coagulação | 55 |
| 2.3.2.1 | Determinação de variações da velocidade inicial de coagulação de amostras de látex P(SBMA) após diferentes tempos de exposição a tolueno. | 55 |
| 2.3.2.2 | Titulação turbidimétrica de amostras de látex P(SBMA), PS/PBMA, PBMA/PS e PS-M, expostas por 48 horas a vapores de tolueno e clorofórmio | 56 |
| 2.3.2.3 | Titulação turbidimétrica de amostras de látex P(SBMA) em diferentes temperaturas. | 56 |
| 2.3.3 | Verificação da estabilidade coloidal em tempo longo | 57 |
| 2.3.3.1 | Estabilidade em tempo longo de dispersões de látex P(SBMA), PS/PBMA, PBMA/PS e PS-M, que foram submetidas a ensaios de titulação turbidimétrica. | 57 |
| 2.3.3.2 | Estabilidade em tempo longo de dispersões de látex P(SBMA), após titulação turbidimétrica com NaCl, em 80 °C. | 57 |
| 2.3.3.3 | Estabilidade em tempo longo de látex PS-M, PS-HEMA, PS-THS, PS-11, PS-LEV, PS-AAM, P(SBMA), PS/PBMA e PBMA/PS, em NaCl 0,32 M | 57 |
| 2.3.4 | Determinações de diâmetro efetivo de partículas | 59 |
| 2.3.4.1 | Determinação do diâmetro médio efetivo de partículas de látex PBMA/PS após a exposição a solventes seguida de titulação turbidimétrica com NaCl. | 59 |
| 2.3.4.2 | Determinação do diâmetro médio efetivo de partículas de látex P(SBMA) após a titulação turbidimétrica com NaCl, a 80 °C. | 59 |
| 2.3.4.3 | Determinação do diâmetro efetivo médio de partículas de látex P(SBMA), PS/PBMA, PBMA/PS, PS/HEMA e PS-M antes e após a exposição por 48 horas a vapores de tolueno e clorofórmio. | 59 |
| 2.3.5 | Determinações de potencial zeta de partículas | 60 |
| 2.3.5.1 | Determinação do potencial zeta de partículas de látex P(SBMA) antes e após a exposição por 48 horas a vapores de tolueno e clorofórmio. | 60 |
| 3 | RESULTADOS | 61 |
| 3.1 | CENTRIFUGAÇÃO EM GRADIENTES DE DENSIDADE | 61 |
| 3.1.1 | Influência do tempo de exposição a tolueno sobre a densidade e sobre a estabilidade coloidal de partículas de látex P(SBMA) | 61 |
| 3.1.2 | Influência de tolueno sobre a formação e o crescimento de agregados de partículas de látex PS/PBMA. | 63 |
| 3.2 | CINÉTICA DE COAGULAÇÃO | 64 |
| 3.2.1 | Influência do tempo de exposição a tolueno sobre a velocidade inicial de coagulação de látex P(SBMA) em 0,25 M de NaCl. | 64 |
| 3.2.2 | Influência de tolueno e clorofórmio sobre a velocidade inicial de coagulação de látex P(SBMA), PS/PBMA, PBMA/PS e PS-M em diferentes concentrações de NaCl. | 65 |
| 3.2.3 | Influência da temperatura sobre a velocidade inicial de coagulação de látex P(SBMA), em diferentes concentrações de NaCl | 67 |
| 3.3 | ESTABILIDADE COLOIDAL APÓS TEMPOS LONGOS DE EXPOSIÇÃO A SAL | 68 |
| 3.3.1 | Influência de tolueno e clorofórmio sobre a estabilidade em tempo longo de amostras de látex P(SBMA), PS/PBMA, PBMA/PS e PS-M, submetidas a ensaios de titulação turbidimétrica | 68 |
| 3.3.2 | Influência da temperatura sobre a estabilidade em tempo longo de amostras de látex P(SBMA) submetidas a titulação turbidimétrica com NaCl em diferentes temperaturas | 71 |
| 3.3.3 | Influência de tolueno e clorofórmio sobre a estabilidade em tempo longo de látex PS-M, PS-HEMA, PS-THS, PS-11, PS-LEV, PS-AAM, P(SBMA), PS/PBMA e PBMA/PS, em 0,32 M de NaCl | 72 |

| | |
|--|-----------|
| 3.4 DETERMINAÇÃO DE TAMANHOS DE PARTÍCULAS | 75 |
| 3.4.1 <i>Influência da sorção de tolueno e clorofórmio sobre o diâmetro efetivo médio de partículas de látex P(SBMA), PS/PBMA, PBMA/PS, PS/HEMA e PS-M.</i> | 75 |
| 3.4.2 <i>Influência de tolueno e clorofórmio sobre o crescimento de agregados de partículas de amostras de látex PBMA/PS submetidas à titulação turbidimétrica com NaCl.</i> | 76 |
| 3.4.3 <i>Influência da temperatura sobre o crescimento de agregados de partículas em amostras de látex P(SBMA), submetidas à titulação turbidimétrica com NaCl.</i> | 77 |
| 3.5 DETERMINAÇÕES DE POTENCIAL ZETA | 77 |
| 3.5.1 <i>Influência da sorção de tolueno e clorofórmio sobre o potencial zeta de partículas de látex P(SBMA).</i> | 77 |
| 4 DISCUSSÃO | 79 |
| 4.1 CARACTERÍSTICAS DO FENÔMENO OBSERVADO | 79 |
| 4.2 PROVÁVEIS CAUSAS DO AUMENTO DE ESTABILIDADE | 79 |
| 4.2.1 <i>Influência dos solventes sobre as forças atrativas e repulsivas</i> | 79 |
| 4.2.1.1 <i>Alteração da composição química das partículas</i> | 80 |
| 4.2.1.2 <i>Aumento do tamanho das partículas</i> | 80 |
| 4.2.1.3 <i>Aumento de densidade de carga elétrica superficial</i> | 82 |
| 4.2.1.4 <i>Modificação da morfologia de superfície</i> | 82 |
| 4.3 ESTABILIZAÇÃO POR AUMENTO DE PLASTICIDADE | 83 |
| 4.3.1 <i>Alteração do número de Débora do sistema</i> | 83 |
| 4.3.2 <i>Influência da composição superficial sobre a intensidade do aumento de estabilidade</i> | 85 |
| 4.4 INFLUÊNCIA DE CO-SOLVENTES SOBRE A DUPLA CAMADA ELÉTRICA | 86 |
| 5 CONCLUSÕES | 88 |
| 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 88 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 Constantes de Hamaker para moléculas de diferentes polarizabilidades e tamanhos | 16 |
| Tabela 2. Reagentes utilizados na síntese dos látex e respectivas quantidades | 41 |
| Tabela 3. Propriedades dos látex P(SBMA), PS/PBMA e PBMA/PS | 42 |
| Tabela 4. Diâmetro médio de partícula e temperatura de transição vítrea de látex PS-11, PS-THS, PS-LEV e PS/AAM | 42 |
| Tabela 5. Propriedades físicas de tolueno e clorofórmio | 43 |
| Tabela 6. Parâmetros de solubilidade de solventes e homopolímeros | 43 |
| Tabela 7. Resultados da calibração da micropipeta automática, com capacidade nominal de 0,1ml. A calibração foi realizada sob temperatura de 25 ^o C, com água destilada (densidade \cong 0,9970 g/cm ³). | 48 |
| Tabela 8. Preparação de duplicatas para verificar a estabilidade coloidal em tempo longo | 58 |
| Tabela 9. Operações realizadas após diferentes tempos da adição de NaCl | 58 |
| Tabela 10. Diminuição da taxa de coagulação em função da concentração de NaCl em amostras de látex expostas a tolueno e clorofórmio | 65 |
| Tabela 11. Turbidez dos sobrenadantes, altura de sedimento e aspecto dos agregados formados | 73 |
| Tabela 12. Observações sobre a influência de tolueno, clorofórmio e NaCl sobre a turbidez dos sobrenadantes | 74 |
| Tabela 13. Efeito de tolueno e clorofórmio sobre o diâmetro efetivo médio das partículas. | 76 |
| Tabela 14. Diâmetro efetivo de partículas de látex PBMA/PS após permanência por 7 meses em 0,32 M de NaCl | 76 |
| Tabela 15. Diâmetro efetivo de partículas de látex P(SBMA). Amostra submetida a titulação turbidimétrica com NaCl 1 M, na temperatura de 80 ^o C. | 77 |
| Tabela 16. Potencial zeta de amostras de látex P(SBMA), antes e após serem expostas a tolueno e clorofórmio | 78 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 a- Arranjo de íons em torno de uma partícula esférica, positivamente carregada e dispersa em meio aquoso; b- concentração de contra-íons e co-íons em função da distância à superfície da partícula; c- decaimento do potencial elétrico com o aumento da distância à superfície da partícula(8). | 19 |
| Figura 2 a- Representação esquemática da estrutura da dupla camada elétrica, de acordo com a teoria de Stern. b- Os potenciais elétricos na superfície da partícula (ψ_0) e na superfície de cisalhamento (ψ_s) são diferentes, sendo este último denominado por potencial zeta (ζ)(8). | 20 |
| Figura 3 Energia de interação entre duas partículas esféricas e idênticas, em função da distância de separação entre elas(12). | 22 |
| Figura 4 Determinação experimental de W, por medidas de turbidez (densidade óptica, D). a- densidade óptica em função do tempo, em diferentes concentrações de sal; b,c- $\log(dt/dD)$ (a partir de a) e $\log W$ (a partir de b) em função da concentração de sal. | 28 |
| Figura 5 Arranjo experimental básico utilizado em medidas de espalhamento de luz. | 30 |
| Figura 6 Intensidade (I_0) de luz espalhada (luz não-polarizada) por uma partícula esférica pequena localizada na origem O, em função do ângulo de espalhamento (teoria de Rayleigh). As distâncias da origem às linhas i, ii e iii representam as intensidades relativas da componente polarizada verticalmente, da componente polarizada horizontalmente, e a luz espalhada total, respectivamente. | 31 |
| Figura 7 Intensidade de luz espalhada por uma partícula esférica grande, medida em dois ângulos diferentes. | 32 |
| Figura 8 a- Diagrama esquemático(32) para a colisão entre três corpos, no qual a quantidade de energia cinética transferida de m_1 para m_2 - m_3 depende das respectivas massas e das constantes k_1 e k_2 . O Número de Débora para esse sistema é a razão entre a frequência harmônica de oscilação das massas 2 e 3 e o tempo de colisão entre as massas 1 e 2. b- A energia transferida da massa 1 para o resto do sistema está plotada em função do Número de Débora. Na construção do gráfico, o autor (32) usou $k_1 = 1$, $k_2 = 10$, $m_1 = 1$, variando $m_2 = m_3$. | 38 |
| Figura 9. Esquema do equipamento utilizado para a formação dos gradientes de densidade. | 46 |
| Figura 10. Esquema do densitômetro de luz espalhada, utilizado para registrar a distribuição da amostra de látex no gradiente de densidade. | 46 |
| Figura 11. Curva característica de titulação turbidimétrica, construída a partir do registro contínuo da turbidez com o tempo, alterando a concentração de NaCl em intervalos de 30 segundos. Os picos de turbidez observados em 30, 60 e 90 segundos são devidos à turbulência momentânea que a adição da alíquota de NaCl causa na dispersão. As oscilações a partir de 150 segundos se devem ao aparecimento de agregados com dimensões macroscópicas. | 49 |
| Figura 12. a- Fotografias de amostras de látex P(SBMA) e PS/PBMA que foram zonalmente centrifugadas em gradientes de densidade de sacarose, contendo 0,5 M de NaCl. Em cada fotografia, o tubo à direita contém látex exposto a tolueno por 24 horas e o tubo à esquerda contém látex não exposto a tolueno; b- Curvas de intensidade de espalhamento de luz em função da altura no gradiente de densidade. As amostras foram expostas a vapor de tolueno durante 0, 24, 48, e 72 horas. | 62 |

- Figura 13. Fotografias de amostra do látex PS/PBMA após diferentes tempos de centrifugação a 3000 rpm e 25^o C; (a) 10 minutos, (b) 50 minutos e (c) 18 horas. A amostra de látex foi previamente exposta a vapor de tolueno por 24 horas, diluída em solução aquosa de NaCl 0,25 M e centrifugada em gradiente de densidade de Ficoll contendo 0,25 M de NaCl. _____ 63
- Figura 14. Influência do tempo de exposição a tolueno sobre a velocidade inicial de coagulação de látex P(SBMA), em 0,25 M de NaCl. _____ 64
- Figura 15. Taxa de variação da turbidez em função da concentração de sal. (a) PS/PBMA, (b) PBMA/PS, (c) P(SBMA) e (d) PS-M. Sobre as dispersões, contendo 0,1 ml de látex 2% em 2 ml de água, foram sequencialmente adicionados 0,1 ml de solução aquosa de NaCl. (a) e (b) foram tituladas com NaCl 2 M; (c) com NaCl 1 M; (d) com NaCl 0,25 M. (O) amostra não exposta; (□) amostra exposta a tolueno; (Δ) amostra exposta a clorofórmio. _____ 66
- Figura 16. Taxa de variação da turbidez de amostras de látex P(SBMA) em função da concentração de NaCl. (O) t = 25 °C; (□) t = 25 °C, após aquecimento da amostra a 80 °C por 24 horas; (Δ) t = 80 °C. _____ 67
- Figura 17. Amostras de látex coletadas após submetidas a ensaios de titulação turbidimétrica e fotografadas 1 semana depois; (a) P(SBMA), (b) PS/PBMA e (c) PS-M; *esquerda*- amostra não tratada; *centro*- amostra tratada com tolueno; *direita*- amostra tratada com clorofórmio. _____ 69
- Figura 18. Fotografias de amostras de látex submetidas a ensaios de titulação turbidimétrica. (a) PBMA/PS, fotografia obtida 7 meses depois da titulação (b) PS-M, fotografia obtida após 8 meses; *esquerda*- amostra não tratada; *centro*- amostra tratada com tolueno; *direita*- amostra tratada com clorofórmio. _____ 70
- Figura 19. Amostras de látex P(SBMA) que foram fotografadas após (a) 1 semana e (b) 6 meses da realização do ensaio de titulação turbidimétrica com NaCl 1 M, variando a temperatura. (a): *esquerda*- amostra aquecida a 80 °C por 24 h e titulada a 25 °C; *direita*- amostra titulada a 80 °C. (b): *esquerda*- amostra titulada a 25 °C; *centro*- amostra titulada a 80 °C; *direita*- amostra aquecida a 80 °C por 24 h e titulada a 25 °C. _____ 71
- Figura 20. Amostras de látex submetidas ao ensaio de verificação da estabilidade coloidal em tempo longo. (a)PS-M, (b)PS-HEMA,(c) PS-THS, (d)PS-11, (e)PS-LEV, (f)PS-AAM, (g)P(SBMA), (h)PS/PBMA e (i)PBMA/PS. Em cada foto, os tubos estão arranjados na seguinte ordem: -1 apenas látex (controle); -2 látex e NaCl; -3 látex, tolueno e NaCl; -4 látex, clorofórmio e NaCl. _____ 75

1 INTRODUÇÃO

1.1 *Sistemas coloidais*

Um sistema é dito coloidal quando um ou mais de seus componentes apresentam-se em domínios com pelo menos uma de suas dimensões dentro do intervalo 1 nm a 1 μm , que é referente a sistemas contendo tanto moléculas grandes como pequenas partículas (1,2,3).

Sistemas coloidais podem ser divididos em dois grupos principais. O primeiro inclui as *dispersões coloidais*, nas quais as partículas se encontram dispersas em uma fase contínua, o meio de dispersão. O segundo tipo inclui as *soluções verdadeiras* de macromoléculas e seus agregados, e de agregados supramoleculares, como por exemplo os de sabões e detergentes em solução.

O termo sol designa as dispersões ou soluções de um sólido em um líquido. No caso de ser uma dispersão o sol é dito liofóbico e, no caso de ser uma solução, liofilico. Os termos hidrofóbico e hidrofilico são frequentemente utilizados se o solvente é a água.

Soluções de macromoléculas e colóides de associação são do tipo liofilico e formam-se espontaneamente. São soluções verdadeiras e portanto são termodinamicamente estáveis, até o limite de solubilidade. Os sóis liofóbicos não se formam espontaneamente, e têm uma energia interfacial positiva. Portanto, um sistema liofóbico é quase sempre termodinamicamente instável e tende à separação em fases macroscópicas.

1.2 *Os sóis liofóbicos*

Os principais métodos(1,3) utilizados para a preparação de uma dispersão coloidal de uma substância insolúvel em um meio líquido são a subdivisão de um material macroscópico até a dimensão coloidal ou a agregação de átomos, pequenas moléculas ou íons, formando partículas coloidais. Embora termodinamicamente instáveis, é comum a permanência de sistemas desse tipo em estados aparentemente inalterados, por longos períodos de tempo.

A instabilidade tem como consequência a formação e o crescimento de agregados das partículas, levando à separação das duas fases em uma escala macroscópica. Os

agregados podem ser formados por floculação ou coagulação. Na floculação as partículas conservam sua identidade original e, no caso de esferas, existe pequena perda da área interfacial. A floculação pode ser reversível. Na coagulação ocorre interdifusão entre as partículas, com elevada redução da área interfacial. A coagulação é sempre um processo irreversível(4).

As partículas de um sol liofóbico movimentam-se continuamente, em todas as direções. Esse movimento, denominado de movimento Browniano, foi primeiramente observado por Robert Brown em 1827, em grãos de pólen em água, e é causado pelo bombardeamento irregular das partículas pelas moléculas do solvente. Enquanto se movimentam, as partículas colidem entre si, e essas colisões são o fator primário no processo de agregação. A frequência de colisão e conseqüentemente a velocidade de coagulação são determinadas pela viscosidade do meio, pelo tamanho e concentração de partículas, e também pelas forças de atração e repulsão que existem entre as partículas.

1.3 Estabilidade de sóis liofóbicos

1.3.1 Forças de atração e repulsão entre partículas

Quando duas partículas coloidais se aproximam, a força de atração entre elas aumenta com a diminuição da distância(5). As partículas se atraem devido às forças de van der Waals, as mesmas forças que causam a liquefação e a não-idealidade dos gases. Entre átomos e moléculas, esta força varia inversamente com a sexta potência da distância de separação, portanto é significativa apenas a partir de pequenas distâncias, da ordem de dimensões atômicas. Para partículas coloidais, que contém um grande número de átomos e moléculas, assume-se que a força é aditiva e a interação total entre duas partículas é a soma das forças de atração entre muitos pares de átomos. O resultado é uma força que atua a partir de distâncias bem maiores, compatíveis com o tamanho das partículas. A energia potencial atrativa V_A entre duas partículas esféricas de raio a , e separadas por uma distância h , é dada pela equação 1:

$$\text{equação 1} \quad V_A = -\frac{A}{12} \left[\frac{1}{x^2 + 2x} + \frac{1}{x^2 + 2x + 1} + 2 \ln \left(\frac{x^2 + 2x}{x^2 + 2x + 1} \right) \right]$$

onde $x=h/2a$ e A é uma constante, chamada constante de Hamaker(5,6), cujo valor

depende da natureza do material das partículas e do meio de separação entre elas, e é dada por

$$\text{equação 2} \quad A = \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}} \right)^2$$

onde A_{11} é a constante de Hamaker do material da partícula e A_{22} é a do meio de dispersão. A constante de Hamaker é relacionada à natureza do material pela expressão

$$\text{equação 3} \quad A_{jj} = \left(\frac{3}{4} \pi^2 h_p^2 v_j \alpha_j^2 \right) q_j^2$$

onde h_p é a constante de Planck, v_j é a frequência de dispersão, α_j é a polarizabilidade estática e q_j é o número de átomos ou moléculas por unidade de volume. O fator entre parênteses é chamado de coeficiente de energia de van der Waals (CvdW).

Materiais formados por moléculas com polarizabilidade e tamanho muito diferentes possuem constantes de Hamaker praticamente iguais, conforme mostra a Tabela 1(5). De fato, os materiais que se encontram na fase condensada possuem valores de constante de Hamaker situados no intervalo $(0,4-4)10^{-19}$ J, considerando o vácuo como meio de separação(5).

Tabela 1 Constantes de Hamaker para moléculas de diferentes polarizabilidades e tamanhos

| material | C_{vdW} (10^{-79} Jm^6) | ρ (10^{28} m^3) | A (10^{-19} J) |
|----------------------|--|-------------------------------------|-------------------------------|
| Hidrocarboneto | 50 | 3,3 | 0,5 |
| CCl_4 | 1500 | 0,6 | 0,5 |
| H_2O | 140 | 3,3 | 1,5 |

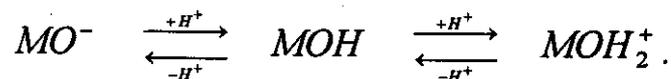
No caso especial da distância de separação h entre as partículas ser pequena em relação ao raio da partícula, V_A é aproximado por

$$\text{equação 4} \quad V_A = -\frac{Aa}{12h}$$

A combinação do movimento Browniano com as forças atrativas causa a coagulação de um sol com uma concentração de partículas suficientemente elevada. Entretanto, sóis liofóbicos podem ser preparados em uma forma cineticamente estável,

sugerindo que nestes casos existe uma força repulsiva entre as partículas, e portanto há uma energia de ativação para a coagulação.

Em muitos sóis liofóbicos, particularmente em meio aquoso, a estabilidade surge do fato das partículas possuírem cargas elétricas, e portanto a elas está associado um potencial elétrico de superfície. Em alguns casos as cargas surgem da dissociação de grupos superficiais, como por exemplo no caso de dispersões de óxidos em meio aquoso. A superfície de um óxido em contato com a água usualmente contém uma alta densidade de grupos hidroxila, os quais ionizam de acordo com a equação química:



Portanto a carga depende do pH do meio. Em pH baixo, a superfície é positivamente carregada, enquanto que em pH alto é negativamente carregada. Nestes casos, o íon hidrogênio determina a carga da superfície, e por isso é chamado *íon determinante do potencial*.

Em determinado valor de pH as partículas são neutras. Este valor é chamado *ponto de carga zero*, e é característico de cada óxido (alumina em pH = 9, sílica em pH = 2). Nos haletos de prata, os íons prata e haleto são determinantes de potencial, pois a carga de superfície depende da concentração desses íons na solução. Para o iodeto de prata, o ponto de carga zero ocorre quando a concentração de íons prata e iodeto em solução é aproximadamente $10^{-5,5}$ e $10^{-10,5}$ g íon/L, respectivamente, sendo que o produto de solubilidade do iodeto de prata em água é aproximadamente 10^{-16} (7).

No caso de sólidos com superfícies não ionogênicas, cargas elétricas podem ser introduzidas na superfície por adsorção. Por exemplo o íon dodecil sulfato ($C_{12}H_{25}SO_4$) adsorve sobre partículas não carregadas, envolvendo-as com cargas negativas. Este fenômeno é muito importante em processos de detergentes, tratamento de águas e fabricação de tintas(2).

1.3.2 A dupla camada elétrica

A estabilidade de um colóide é, de fato, uma consequência das cargas elétricas nas partículas, sendo que o mecanismo de estabilização envolve o conceito de dupla camada elétrica(5), que foi primeiramente introduzido por Helmholtz em 1879 e depois modificado por Gouy e Chapman (1910-17) e Stern (1924).

Para manter a eletroneutralidade da dispersão, Helmholtz admitiu que a carga de uma partícula seria exatamente balanceada por um número equivalente de íons de carga oposta, situados em um camada móvel de líquido, adjacente à superfície. Gouy e Chapman consideraram que o movimento térmico deveria evitar um arranjo compacto dos íons, e então introduziram o conceito de dupla camada difusa, na qual os íons de carga oposta aos da partícula se concentrariam mais próximos à superfície, enquanto que os de carga de mesmo sinal seriam repelidos(1,7) (Figura 1-a).

Considerando uma partícula carregada positivamente, na região adjacente à superfície a concentração de ânions excede a de cátions, mas essa diferença de concentração tende a diminuir com o aumento da distância à superfície, até desaparecer, mantendo assim a eletroneutralidade do sistema (Figura 1-b).

Para uma partícula esférica de raio a , o potencial elétrico na fase líquida, a uma distância x da superfície da partícula (Figura 1-b) é dado por

$$\text{equação 5} \quad \psi_x = \psi_0 \exp(-\kappa x)$$

onde ψ_0 é o potencial na superfície da partícula e κ é um parâmetro diretamente relacionado à concentração de eletrólito no meio líquido por

$$\text{equação 6} \quad \kappa = \sqrt{\frac{2n_0 v^2 e^2}{\epsilon_r \epsilon_0 kT}}$$

onde n_0 é o número de íons de cada tipo por unidade de volume da dispersão, v é a magnitude da valência dos íons, assumindo um eletrólito simétrico, ϵ_r é a permissividade relativa do meio líquido, ϵ_0 é a permissividade do vácuo, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. O valor $1/\kappa$, que tem dimensão de comprimento, é chamado de espessura da dupla camada e é útil para a definição de algumas propriedades importantes do sistema. Para soluções aquosas de íons monovalentes, a 25 °C, valores aproximados de $1/\kappa$ são 10 angstroms em uma solução 0,1 M, 100 angstroms em 10^{-3} M e 1000 angstroms em 10^{-5} M.

Para uma dada concentração de íons de uma dada valência, a forma da curva de decaimento de potencial é fixada, a partir de ψ_0 . A velocidade de decaimento do potencial próximo à superfície aumenta com ψ_0 , pois se o potencial de superfície é alto, os íons de mesmo sinal são fortemente repelidos desta região, e a concentração de contra-

íons é correspondentemente aumentada. Por isso os contra-íons predominam na camada difusa.

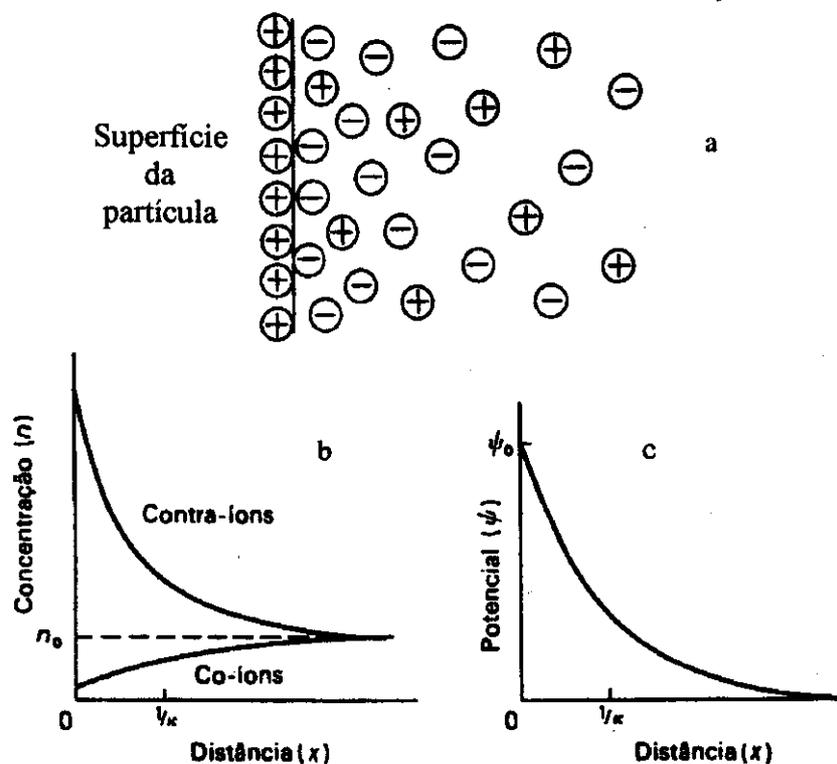


Figura 1 a- Arranjo de íons em torno de uma partícula esférica, positivamente carregada e dispersa em meio aquoso; b- concentração de contra-íons e co-íons em função da distância à superfície da partícula; c- decaimento do potencial elétrico com o aumento da distância à superfície da partícula(8).

1.3.3 O potencial zeta

Um defeito sério na teoria de Gouy-Chapman da dupla camada difusa é que os íons são considerados como cargas pontuais, e isto leva a uma concentração absurdamente alta de íons próximo à superfície carregada. Stern modificou esta teoria, considerando um tamanho finito para os íons dispostos em uma camada imediatamente adjacente à superfície da partícula, a camada de Stern. As camadas mais distantes da superfície continuaram sendo tratadas de acordo com a teoria de Gouy-Chapman. Stern também considerou que os íons adjacentes à superfície seriam sujeitos a uma elevada força eletrostática de atração, capaz de sobrepor-se à agitação térmica(7). A dupla camada elétrica conteria duas partes externas à superfície: a primeira, uma compacta camada de espessura δ e adjacente à superfície; a segunda, a camada difusa de Gouy, conforme é ilustrado pela Figura 2.

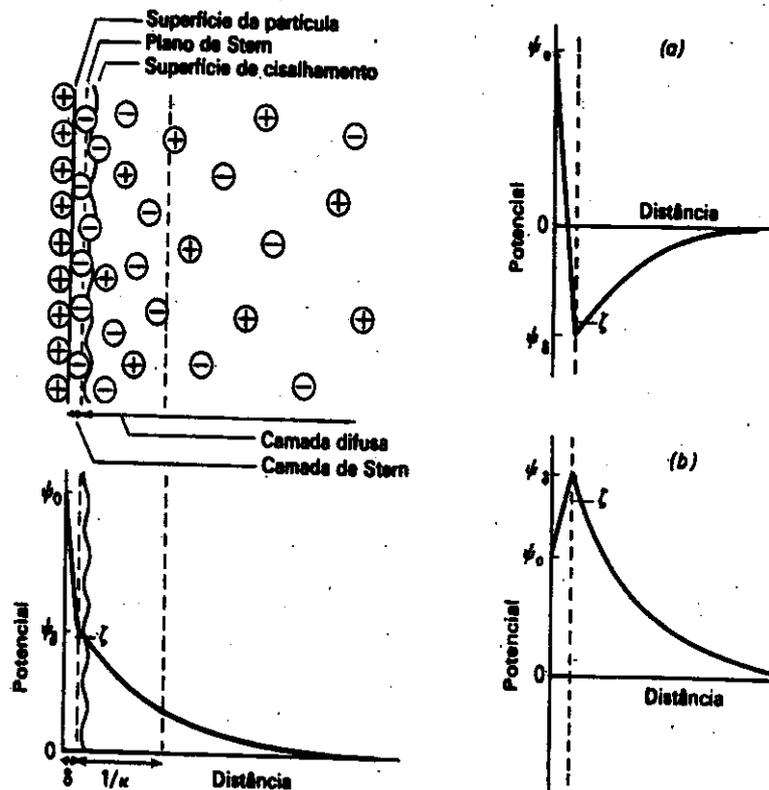


Figura 2 a- Representação esquemática da estrutura da dupla camada elétrica, de acordo com a teoria de Stern. b- Os potenciais elétricos na superfície da partícula (ψ_0) e na superfície de cisalhamento (ψ_δ) são diferentes, sendo este último denominado por potencial zeta (ζ)(8).

Infelizmente não existe um método satisfatório para determinar ψ_0 e ψ_δ de sóis hidrofóbicos. Entretanto, medindo a velocidade de partículas carregadas em um campo elétrico, um valor de potencial elétrico é calculado, chamado potencial zeta(9), ζ , que é um ponto de partida para obter informações sobre a dupla camada elétrica e sobre a estabilidade coloidal do sistema. O potencial zeta é o potencial elétrico na superfície de cisalhamento, composta por moléculas de solvente e íons que estão presos à superfície da partícula e com ela se movem. A determinação de potencial zeta por eletroforese, usando espalhamento dinâmico de luz, é mais detalhadamente discutida no item 2.2.6.

1.3.4 Forças repulsivas e estabilidade

Uma vez que toda partícula com sua dupla camada elétrica é eletricamente neutra, nenhuma força Coulômbica existe entre duas partículas suficientemente afastadas uma da outra. Porém, quando duas partículas se aproximam, as partes difusas de suas duplas camadas elétricas se interpenetram, originando uma força repulsiva que aumenta com a redução da distância de separação entre as partículas(5). A distância a partir da qual a

repulsão elétrica entre duas partículas torna-se significante aumenta com a espessura da dupla camada elétrica e com o potencial de superfície.

Para prevenir a coagulação, a força de repulsão deve ser apreciavelmente maior que a força de atração, a qual torna-se também significante a partir de pequenas distâncias de separação. Portanto, a estabilidade será determinada pelo potencial de superfície e pela espessura da dupla camada elétrica, sendo esta última dependente da natureza e concentração do eletrólito presente na dispersão.

1.3.5 A teoria DLVO

Uma teoria quantitativa de estabilidade(10) foi independentemente desenvolvida por Verwey e Overbeek na Holanda e Deryaguin e Landau na Rússia, durante o período de 1935 a 1948. Esta teoria envolve uma estimativa das magnitudes relativas da força atrativa de van der Waals e da força de repulsão devida à interpenetração das duplas camadas elétricas.

A força repulsiva que atua entre duas partículas esféricas, de raio a , e separadas por uma distância h , pode ser obtida pela equação de Reerink and Overbeek(11)

$$\text{equação 7} \quad V_R = 4,36 \times 10^{20} \varepsilon_r \varepsilon_0 (kT)^2 a \gamma^2 \exp \frac{(-kh)}{v^2}$$

Essa equação é válida para valores de κa situados entre 3 e 10, sendo que γ é dado por

$$\text{equação 8} \quad \gamma = \frac{\exp\left(\frac{v e \psi_s}{2kT}\right) - 1}{\exp\left(\frac{v e \psi_s}{2kT}\right) + 1}$$

onde v é a magnitude da valência do contra-íon e e é uma constante fundamental, a carga do elétron.

A energia total do sistema é dada pela soma das energias atrativa e repulsiva e a relação entre a energia potencial e a distância será dependente apenas da magnitude dessas duas forças. V_R decresce exponencialmente com a distância enquanto V_A mostra uma relação aproximadamente inversa com o quadrado da distância de separação. A atração, portanto, predomina em grandes e pequenas distâncias, mas em distâncias

repulsão elétrica entre duas partículas torna-se significante aumenta com a espessura da dupla camada elétrica e com o potencial de superfície.

Para prevenir a coagulação, a força de repulsão deve ser apreciavelmente maior que a força de atração, a qual torna-se também significante a partir de pequenas distâncias de separação. Portanto, a estabilidade será determinada pelo potencial de superfície e pela espessura da dupla camada elétrica, sendo esta última dependente da natureza e concentração do eletrólito presente na dispersão.

1.3.5 A teoria DLVO

Uma teoria quantitativa de estabilidade(10) foi independentemente desenvolvida por Verwey e Overbeek na Holanda e Deryaguin e Landau na Rússia, durante o período de 1935 a 1948. Esta teoria envolve uma estimativa das magnitudes relativas da força atrativa de van der Waals e da força de repulsão devida à interpenetração das duplas camadas elétricas.

A força repulsiva que atua entre duas partículas esféricas, de raio a , e separadas por uma distância h , pode ser obtida pela equação de Reerink and Overbeek(11)

$$\text{equação 7} \quad V_R = 4,36 \times 10^{20} \varepsilon_r \varepsilon_0 (kT)^2 a \gamma^2 \exp \frac{(-kh)}{v^2}$$

Essa equação é válida para valores de κa situados entre 3 e 10, sendo que γ é dado por

$$\text{equação 8} \quad \gamma = \frac{\exp\left(\frac{ve\psi_s}{2kT}\right) - 1}{\exp\left(\frac{ve\psi_s}{2kT}\right) + 1}$$

onde v é a magnitude da valência do contra-íon e e é uma constante fundamental, a carga do elétron.

A energia total do sistema é dada pela soma das energias atrativa e repulsiva e a relação entre a energia potencial e a distância será dependente apenas da magnitude dessas duas forças. V_R decresce exponencialmente com a distância enquanto V_A mostra uma relação aproximadamente inversa com o quadrado da distância de separação. A atração, portanto, predomina em grandes e pequenas distâncias, mas em distâncias

intermediárias a repulsão pode predominar, dando origem a um máximo de energia potencial, $V_{máx}$, que constitui uma barreira de energia à coagulação. Isto é ilustrado pela Figura 3.

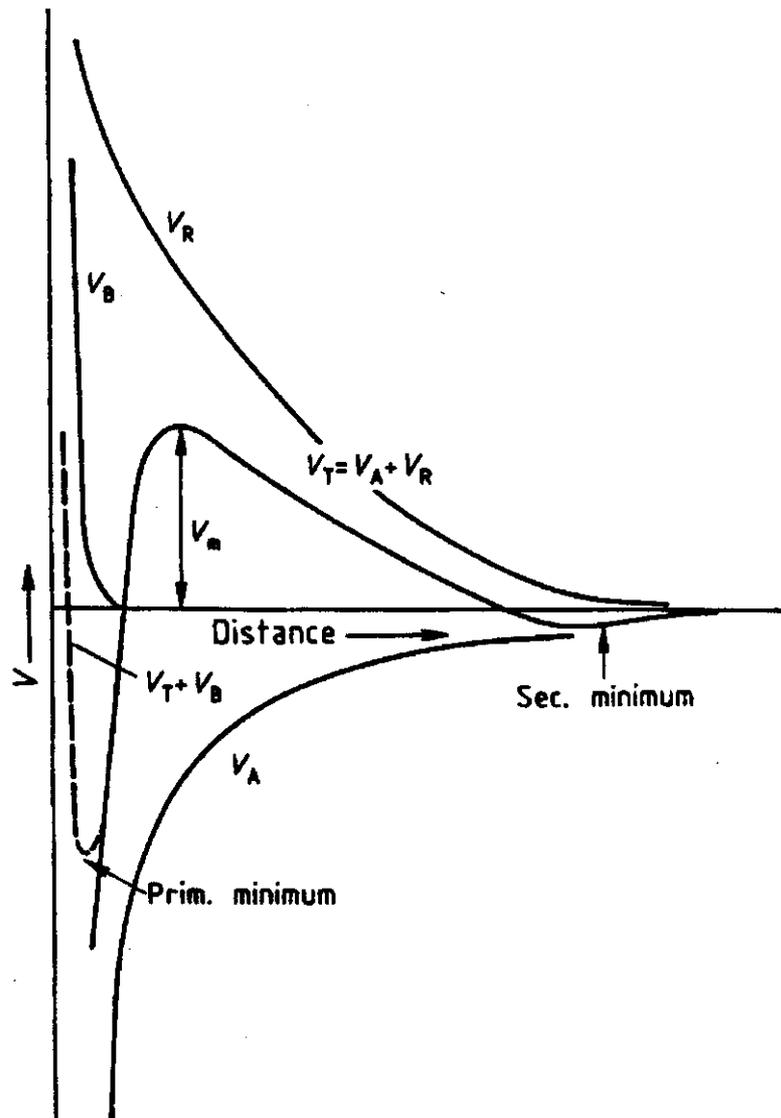


Figura 3 Energia de interação entre duas partículas esféricas e idênticas, em função da distância de separação entre elas(12).

As partículas, para coagular, devem possuir energia cinética de aproximação suficiente para superar $V_{máx}$, e atingir a região de potencial mínimo de interação, correspondente a uma distância na qual o potencial de atração supera o de repulsão. Se o máximo de energia é grande quando comparado à energia térmica das partículas, o sistema deve ser cineticamente estável. O valor de $V_{máx}$ depende da magnitude de ψ_0 e $1/\kappa$, e portanto será reduzido pelo aumento da concentração de um eletrólito indiferente. É bem conhecido que a adição de uma quantidade suficiente de um eletrólito indiferente a um sol hidrofóbico estável pode levar à coagulação. A teoria prediz qual é a relação

entre a valência e a concentração do eletrólito para que o sistema entre em regime de coagulação rápida, isto é, quando a barreira de energia é removida e a atração entre as partículas passa a predominar em todas as distâncias.

A concentração crítica de eletrólito, c.c.c., na qual a coagulação rápida tem início é aquela na qual o máximo na curva de energia potencial total V_T é zero, e portanto as condições $V_T = 0$ e dV/dh são satisfeitas para um mesmo valor de h . Usando a equação 4 e a equação 7 temos que

$$\text{equação 9} \quad k_{crit} = 2,04 \times 10^{-5} \frac{\gamma^2}{A\nu^2}$$

que convertido em unidades de concentração molar, através da equação 6, resulta

$$\text{equação 10} \quad c.c.c. = 3,86 \times 10^{-25} \frac{\gamma^4}{A^2\nu^6} \text{ mol.dm}^3$$

A eficiência de coagulação de um eletrólito depende da valência do íon de carga oposta à da partícula. Esta relação é conhecida como a regra de Schulze-Hardy(1). Por exemplo, a concentração de cátions mono, di e tri valentes para a coagulação de iodeto de prata negativamente carregado é aproximadamente 142, 2,43 e 0,068 milimolar, respectivamente. Estas concentrações estão na proporção 1 : 0,017 : 0,0005, sendo que a proporção teórica é 1 : 0,0016 : 0,0013. Os desvios para íons de alta valência talvez sejam devidos à não consideração, pela teoria, dos efeitos de adsorção específica e tamanho dos íons. Mesmo assim, existe uma excepcional concordância entre a prática e a teoria.

Para baixos potenciais de superfície, $\psi_0 \leq 25$ mv, $\psi_0 \cong \zeta$, e a equação 10 pode ser aproximada para

$$\text{equação 11} \quad c.c.c. = 8,82 \times 10^{-19} \frac{\zeta^4}{A\nu^2} \text{ mol.dm}^3$$

A equação 11 mostra que para sistemas com potencial de superfície não muito elevado é possível estimar um valor para a constante de Hamaker, A , através de medidas da c.c.c. e do potencial zeta.

Uma característica importante nas curvas de energia potencial para sóis liofóbicos aquosos é a presença de um mínimo, chamado de mínimo secundário, que ocorre em distâncias relativamente grandes entre as partículas. Se esse mínimo é profundo em comparação à energia térmica das partículas a agregação pode ocorrer, sem que haja um

contato direto entre as partículas. Esse tipo de agregação é chamado de floculação, pois dá origem a agregados que podem ser redispersados. Normalmente, esse efeito é significativo apenas para partículas com diâmetro superior a 100 nm(27).

Entre partículas irreversivelmente aderidas (coaguladas), uma aproximação adicional é evitada pelo potencial de repulsão de Bohr (V_b), que se pronuncia pela sobreposição das núvens eletrônicas dos átomos ou moléculas que compõem as partículas.

1.3.6 Estabilização e desestabilização por mecanismos não-iônicos

1.3.6.1 Estabilização estérica

Existem sóis liofóbicos estáveis, para os quais o mecanismo iônico não é operativo. Nesses casos as partículas são dispersas em meio contendo materiais de grande massa molecular, não iônicos e solúveis, e a estabilidade é o resultado da adsorção de moléculas grandes na superfície das partículas(13). Em geral, o efeito da camada de adsorção na interação entre partículas depende da natureza e da espessura dessa camada, e portanto depende da quantidade adsorvida, que depende da natureza das moléculas e da superfície.

A estabilização estérica de um sol liofóbico pode ser provida pela adsorção de moléculas de um surfactante não-iônico (de cadeia longa) ou de um polímero.

Essencialmente, existem dois fatores que devem ser considerados para explicar a estabilidade desses sistemas não carregados. O primeiro refere-se à influência da camada adsorvida sobre as forças atrativas entre as partículas. A teoria prediz que a escolha de um material apropriado, que mude as propriedades da superfície da partícula, pode reduzir a magnitude das forças de atração(5). A distância entre as superfícies de duas partículas que colidem é aumentada de duas vezes espessura da camada adsorvida, desde que esta última seja compacta e não ocorra dessorção durante a colisão. Deve-se considerar também que a atração entre o material das camadas adsorvidas seja insignificante. Então, se a espessura da camada adsorvida possui dimensão coloidal, a energia potencial de atração é reduzida a um valor comparável à energia térmica das partículas, e o sistema permanece estável.

O segundo fator surge quando existe uma forte atração entre duas partículas, mesmo quando a distância de separação entre elas é de duas espessuras da camada adsorvida. Nesse caso, uma interpenetração das camadas adsorvidas pode ocorrer, na área

superficial correspondente à região de aproximação, e a entropia conformacional das cadeias adsorvidas é diminuída. Isto resulta em um abaixamento da entropia do sistema e uma redução na energia livre de interação, que constituiu uma força repulsiva com magnitude às vezes suficiente para prover uma barreira de energia à coagulação. Também, em virtude de ocorrer um aumento da concentração de material orgânico na região de aproximação entre as partículas, o efeito osmótico produzido causa uma força repulsiva entre as partículas(12).

Quando as cadeias de surfactante ou de polímero possuem cargas adsorvidas ou ligadas, pode ocorrer repulsão elétrica entre as partículas, juntamente com a repulsão estérica. Esse tipo de estabilização recebe o nome de estabilização eletrostérica(12).

1.3.6.2 Estabilização e desestabilização por depleção

A estabilização por depleção pode ser causada por macromoléculas que se encontram dissolvidas no meio de dispersão, mas não estão adsorvidas nas partículas. Quando duas partículas se aproximam até uma distância menor que o diâmetro das macromoléculas dissolvidas, estas últimas tendem a deixar a região de aproximação entre as partículas, dando origem a um micro reservatório de solvente puro. Surge então uma diferença de pressão osmótica entre esse micro reservatório e o volume da dispersão. Isto significa que ocorreu uma grande flutuação local, a qual tende a dissipar-se. Então as macromoléculas tendem a permanecer entre as partículas, e assim impedem que estas se aproximem e que a coagulação ocorra. Quando a concentração das macromoléculas é elevada, esse efeito é mais intenso, pois é necessário um trabalho elevado para criar micro reservatórios de solvente puro entre as partículas. Entretanto, quando o polímero é bastante solúvel no solvente que compõe o meio de dispersão, e existe em concentração não muito elevada, o volume de solvente puro que se forma entre as partículas tende a migrar junto com as macromoléculas do polímero, causando o contato e a agregação das partículas (1).

1.3.6.3 Estabilização por solvatação,

A estabilização por solvatação ocorre quando moléculas do líquido dispersante se organizam em camadas dispostas na superfície das partículas. Nesse caso, a aproximação entre duas partículas implica na desorganização dessas camadas, e isto demanda uma quantidade extra de energia de colisão(5);

1.3.6.4 Floculação polimérica

Quando em baixa concentração, macromoléculas dissolvidas no meio dispersante podem causar a agregação das partículas. Isto ocorre quando uma macromolécula adere simultaneamente a duas ou mais partículas, que passam a compor um agregado, embora possam não estar irreversivelmente aderidas umas às outras. Este fenômeno é chamado de floculação por pontes ou “bridging”(1).

1.4 Cinética de coagulação

A velocidade de coagulação depende da frequência de colisão entre as partículas, e da probabilidade das partículas terem uma energia cinética superior à energia de repulsão.

Em 1917, Smoluchowski(27) apresentou um modelo teórico para a cinética de coagulação de partículas coloidais. Ele mostrou que no estágio inicial do processo de coagulação, a velocidade de desaparecimento das partículas primárias (singletes) pode ser escrita como

$$\text{equação 12} \quad -\frac{dN}{dt} = kN_0^2$$

onde N_0 é o número de partículas inicialmente presente por unidade de volume e k é a constante de velocidade. Para a coagulação rápida, isto é, para a coagulação na ausência de qualquer barreira de energia, o processo é controlado por difusão, e

$$\text{equação 13} \quad k = k_0 = 8\pi DR$$

onde D é o coeficiente de difusão de uma partícula primária e R é o raio de colisão da partícula.

Em uma análise posterior, Fuchs (1934)(27) mostrou que, se a difusão ocorre na presença de barreiras de energia, a velocidade inicial de desaparecimento das partículas primárias pode ser escrita como

$$\text{equação 14} \quad -\frac{dN}{dt} = \frac{k_0 N_0^2}{W}$$

onde W , denominado razão de estabilidade, é relacionado ao potencial total de interação V_T por

equação 15

$$W = 2a \int_0^{\infty} \frac{\exp\left(\frac{V_T}{kT}\right)}{(h+2a)^2} dh$$

onde a é o raio das partículas e h é a distância de separação entre elas.

Na ausência de barreira de energia, $V_T=0$, e $W=1$. Quando $W=1$, a equação para a coagulação lenta se reduz à equação para a coagulação rápida. Uma barreira de energia resulta de um V_T positivo, quando W assume valores maiores que a unidade, reduzindo a velocidade de coagulação. Na prática, W pode atingir valores elevados, de forma que o processo de coagulação se torna muito lento, não sendo perceptível na escala de tempo de observação.

A dependência de W com a concentração de sal (c) pode ser medida por um procedimento fotométrico simples(14,15). Quando sal é adicionado a uma dispersão coloidal, acarretando a formação e o crescimento de agregados, a densidade óptica ($D = \log I_0/I$) ou turbidez (τ) aumenta, conforme é mostrado no esquema da Figura 4. O aumento de D com o tempo no estágio inicial da coagulação (seção linear das curvas na Figura 4-a) é relacionado a W através da expressão

equação 16

$$\log(dt/dD)_c = \log W - K, \quad (K=\text{constante}).$$

Os valores de $\log W$ em função de $\log c$ são obtidos quando $\log (dt/dD)$ é plotado contra $\log c$ (Figura 4-a,b).

Sob uma determinada concentração de eletrólito, a barreira de energia desaparece e ocorre a transição do regime de coagulação lenta para o regime de coagulação rápida, dentro do qual assume-se que $W=1$ e $k=k_0$. Então, através da expressão

equação 17

$$W = \frac{k_0}{k}$$

é possível obter valores de W correspondentes ao regime de coagulação lenta, sob determinadas concentrações de eletrólito. Como pode ser visto, a transição entre a coagulação lenta e a rápida é claramente marcada, e a concentração crítica de coagulação pode ser obtida a partir do gráfico.

Reerink e Overbeek(27), usando a equação 4 e a equação 7, mostraram por um tratamento aproximado que no caso de partículas idênticas e esféricas, sob potencial de superfície constante, a inclinação da curva imediatamente anterior à c.c.c. é dada por

equação 18
$$\frac{d \log W}{d \log c} = -2,06 \times 10^7 \frac{\alpha \gamma^2}{v^2}$$

Segundo esta equação, a inclinação da reta correspondente ao intervalo de coagulação lenta deve ser diretamente proporcional ao raio a da partícula, e portanto o tamanho das partículas deve influir na estabilidade coloidal. Entretanto há divergências entre esta afirmação teórica e as observações experimentais(14,15).

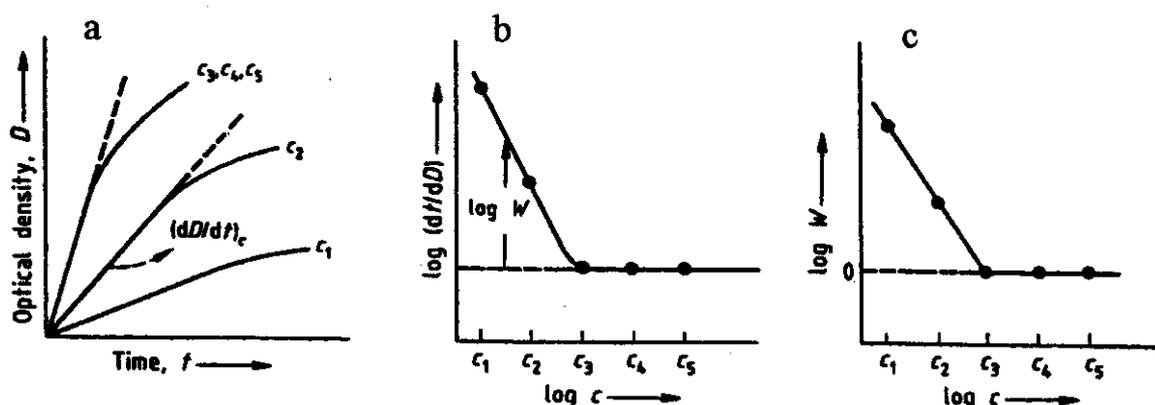


Figura 4 Determinação experimental de W , por medidas de turbidez (densidade óptica, D). a- densidade óptica em função do tempo, em diferentes concentrações de sal; b,c- $\log(dt/dD)$ (a partir de a) e $\log W$ (a partir de b) em função da concentração de sal.

1.5 Látex poliméricos

Látex poliméricos são sóis liofóbicos formados por partículas de um polímero orgânico dispersas em água(16). As partículas de látex são formadas por cadeias poliméricas que cresceram e se agregaram, simultaneamente. Existem látex naturais e sintéticos. No caso de látex sintéticos, o processo mais utilizado para a formação das partículas é o da polimerização em emulsão aquosa(17). Nesse processo, os monômeros são emulsificados em água, em geral com o auxílio de um surfactante, e adiciona-se a essa emulsão um iniciador. Este é frequentemente radicalar, ou seja, uma substância que, ao ser aquecida, sofre a cisão homolítica de uma ligação química e libera radicais livres que atacam os sítios insaturados dos monômeros, iniciando a polimerização. Estando o surfactante em concentração acima da concentração micelar crítica (c.m.c), o local principal de polimerização é o interior das micelas formadas pelo surfactante. Ao final do processo, as moléculas do surfactante permanecem adsorvidas à superfície das partículas que se formaram, estabilizando a dispersão.

O processo de polimerização em emulsão aquosa para produção de látex poliméricos depende de muitas variáveis, que estão associadas às propriedades dos reagentes e às condições e estratégias utilizadas na síntese. Em sistemas mais complexos, que envolvam a síntese de copolímeros, as diferenças de solubilidade e reatividade entre os monômeros influem muito na composição química e na morfologia das partículas do látex(18).

As partículas de látex poliméricos tendem ao formato esférico, e o diâmetro varia de 1 nm a 1 μm . Devido ao espalhamento da luz, os látex possuem cor branca e, conforme o tamanho e concentração das partículas, as dispersões exibem diferentes graus de opacidade. Os látex podem ser monodispersos, isto é, suas partículas podem apresentar elevado grau de uniformidade de diâmetro. Devido a essa uniformidade morfológica que os látex apresentam, eles são usados como sistemas modelo no estudo das propriedades físico-químicas de dispersões coloidais.

1.5.1 Propriedades ópticas de látex

As propriedades ópticas de um material dependem de como ele interage com a radiação eletromagnética. Quando a radiação eletromagnética atinge uma porção de matéria ela pode ser absorvida, transmitida, refletida, espalhada, refratada ou difratada.

Nos sistemas coloidais, especialmente no caso de látex, o tamanho das partículas é inferior ou de mesma ordem de grandeza da radiação visível incidente. Neste caso, o espalhamento de luz torna-se o fenômeno mais importante, podendo fornecer informações valiosas sobre a forma e o tamanho das partículas. Látex poliméricos em geral não absorvem radiação eletromagnética na região do visível(19).

1.5.2 Teorias de espalhamento de luz

Em 1871, Lord Rayleigh apresentou uma análise aproximada para a intensidade de luz espalhada (I) por partículas com índice de refração n próximo da unidade e diâmetro (d) próximo ou inferior a $\lambda/20$, sendo λ o comprimento de onda da radiação incidente. Segundo a teoria de Lord Rayleigh(20), a intensidade de luz espalhada por uma única partícula é dada por:

equação 19

$$\frac{I}{I_0} = \frac{8\pi^4}{\lambda^4 r^2} \left(\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 (1 + \cos^2 \theta)$$

onde I_0 é a intensidade inicial de luz não polarizada, de comprimento de onda λ , que incide sobre a partícula, e α é a polarizabilidade da partícula. O ângulo θ é aquele formado entre o feixe incidente e o feixe espalhado, sendo que a intensidade I é medida a uma distância r da partícula, conforme ilustra a Figura 5.

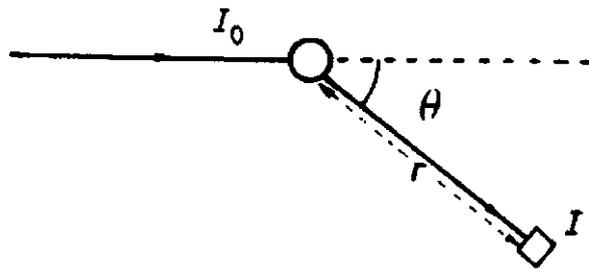


Figura 5 Arranjo experimental básico utilizado em medidas de espalhamento de luz.

Quando a radiação eletromagnética atinge uma partícula, o vetor elétrico da onda de luz interage com os átomos nela contidos, retirando os elétrons da posição de equilíbrio, e induzindo à formação de um dipolo momentâneo, de magnitude determinada pela polarizabilidade α do material. A polarizabilidade de uma esfera, de índice de refração n e raio a é proporcional ao seu volume, sendo dada por:

equação 20

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 \cdot a^3 \frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)}$$

Uma vez que a partícula é pequena, comparada ao comprimento da onda de luz, pode-se assumir que, em qualquer instante, toda a extensão da partícula está sujeita ao mesmo campo elétrico. O vetor elétrico da onda de luz flutua em magnitude com uma frequência ν , e devido a isto, o dipolo também irá flutuar, com a mesma frequência ν , embora não necessariamente em fase. Um dipolo flutuante emite energia continuamente, na forma de radiação eletromagnética de frequência ν , e assim ocorre o espalhamento de luz.

A intensidade de luz espalhada em um ângulo θ , por um número N_p de partículas por unidade de volume é dada por:

equação 21

$$\frac{I_{\theta}}{I_0} = \frac{9\pi^2(n_1^2 - n_0^2)^2}{2\lambda^4 r^2 (n_1^2 + 2n_0^2)^2} \nu^2 N_p (1 + \cos^2 \theta)$$

onde ν é o volume de uma partícula. Nesta equação, os termos 1 e $\cos^2 \theta$ referem-se, respectivamente, às componentes polarizadas vertical e horizontal de luz espalhada. Desta forma, quando $\theta = 90^\circ$, apenas a luz polarizada verticalmente é visível, conforme ilustra a Figura 6.

Poucos sistemas coloidais se enquadram nos requerimentos do modelo de Rayleigh, ($d \ll \lambda$), mas a equação 21 é importante porque enfatiza que a intensidade de espalhamento é fortemente dependente do tamanho de partícula, do comprimento de onda e do ângulo. Uma vez que, em qualquer ângulo, $I_0 \propto (\nu N_p) / \lambda^4$, é evidente que para qualquer tamanho de partícula, sendo ν constante, o espalhamento aumenta diretamente com a concentração de partículas e, para uma determinada concentração de partículas (νN_p constante), o espalhamento irá aumentar com o tamanho de partícula. Esta última propriedade é extensivamente usada para monitorar processos de agregação de partículas.

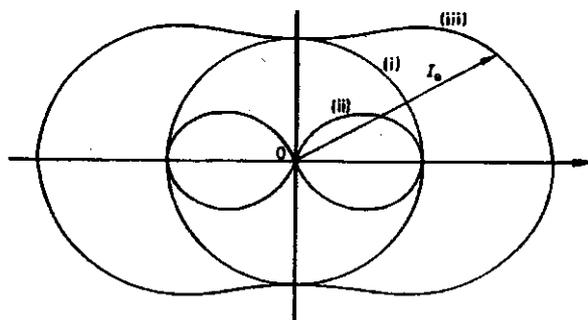


Figura 6 Intensidade (I_0) de luz espalhada (luz não-polarizada) por uma partícula esférica pequena localizada na origem O , em função do ângulo de espalhamento (teoria de Rayleigh). As distâncias da origem às linhas i, ii e iii representam as intensidades relativas da componente polarizada verticalmente, da componente polarizada horizontalmente, e a luz espalhada total, respectivamente.

Gans e Debye desenvolveram uma teoria mais elaborada(21), que é requerida para detalhar a dependência da intensidade de espalhamento I_{θ} com o ângulo θ em sistemas contendo partículas com $d < \lambda$, que é chamada de região de Rayleigh-Gans-Debye. Entretanto, a dependência de I_{θ} com ν , N_p e λ permanece como indicado na equação 21.

Na região de Rayleigh-Gans-Debye, o padrão de espalhamento I_{θ} é mais complicado que aquele produzido pela região de Rayleigh $d \ll \lambda$. O espalhamento tende a ser mais intenso para ângulos menores que 90° do que para ângulos entre 90 e 180° ,

sendo que esta tendência aumenta com o tamanho da partícula. Por isso, medidas da razão de dissimetria de espalhamento em dois ângulos diferentes (45° e 135°), conforme ilustra a Figura 7, permitem medir o tamanho de partículas.

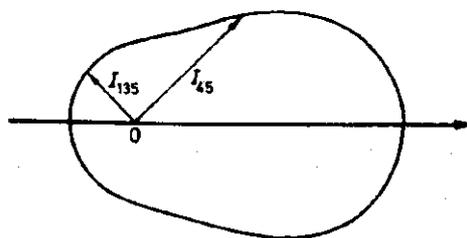


Figura 7 Intensidade de luz espalhada por uma partícula esférica grande, medida em dois ângulos diferentes.

Quando um sistema contém partículas de dimensões comparáveis ou ligeiramente superiores ao comprimento de onda da radiação incidente, e que absorvem e espalham, a intensidade da luz re-emitida será inferior à incidente, devido às perdas ocorridas por absorção e por espalhamento. Para quantificar estas perdas, Mie desenvolveu uma teoria(22) bastante complexa e refinada, especialmente útil quando há absorção de luz pelas partículas.

Nessa teoria, o índice de refração é expresso por um número complexo, $(n - ik)$ (e $i = \sqrt{-1}$), onde n e k correspondem, respectivamente, às contribuições do espalhamento e da absorção para o índice de refração. Quando não há absorção, por exemplo de luz visível no caso de látex, $k = 0$. Nesse caso, as equações de Mie tornam-se semelhantes às de Rayleigh e Gans-Debye.

Os valores de tamanho de partícula obtidos através dos métodos acima descritos são valores médios. Esta é uma desvantagem muito grande dos chamados métodos estáticos para medidas de espalhamento de luz, que não levam em conta as flutuações da intensidade de espalhamento causadas pela distribuição não uniforme de tamanho de partícula, que é uma característica da maioria dos sistemas coloidais.

Uma significativa evolução em relação às técnicas de espalhamento estático foi proporcionada pela criação de lasers a partir da década de 60. Este fato permitiu o desenvolvimento de uma nova técnica, conhecida como espalhamento dinâmico de luz.

1.5.3 O espalhamento dinâmico de luz

A técnica de espalhamento dinâmico de luz baseia-se na medida da flutuação da intensidade de luz espalhada com o tempo(23). Esta flutuação é devida ao movimento browniano das partículas, e justifica porque esta técnica também é conhecida como *espalhamento de luz quase-elástico (QELS)*.

Uma grande vantagem desta técnica sobre o espalhamento de luz estático é permitir a determinação da distribuição de tamanho das partículas, e não apenas de um valor médio de tamanho. O princípio desta técnica também está presente nos modernos aparelhos de determinação de mobilidade eletroforética. Estes aparelhos operam baseados no fato de que, partículas em movimento, sob influência de um campo elétrico, espalham luz em uma frequência diferente da frequência da luz (laser) incidente devido ao efeito Doppler. A comparação do comprimento de onda da luz incidente com o da luz espalhada pelas partículas em movimento permite obter a distribuição de velocidades médias das partículas dentro do campo elétrico, a partir da qual obtém-se a distribuição de mobilidade eletroforética e de potencial zeta das partículas. O uso do espalhamento dinâmico de luz para determinação do tamanho e do potencial zeta de partículas de látex é abordado com mais detalhes nos itens 2.2.5 e 2.2.6, respectivamente.

1.5.4 Intumescimento de partículas de látex

O intumescimento de partículas de látex é comparável ao intumescimento de uma porção de polímero ou gel, de dimensões macroscópicas, quando posta em contato com um solvente, podendo este último ser um líquido ou um vapor. A presença de ligações cruzadas entre as cadeias de um polímero é um fator limitante do intumescimento, que em caso contrário pode progredir espontaneamente até ocorrer dissolução das cadeias pelo solvente. No caso de uma partícula de látex formada por um polímero não reticulado e dispersa em água, o intumescimento é limitado pelo acréscimo da energia interfacial entre a partícula e o meio de dispersão, pois o volume da partícula e consequentemente a área superficial aumentam com o intumescimento(24).

Morton, Kaizermann e Altier(25) publicaram em 1952 a primeira descrição teórica do intumescimento de partículas de látex. A teoria por eles proposta é completamente aceita e usada na literatura corrente, e descreve o processo de intumescimento de uma

partícula de látex através da seguinte equação, conhecida como equação Morton-Kaizermann-Altier (equação MKA):

$$\text{equação 22} \quad \ln(1 - \phi_2) + \left(1 - \frac{1}{DP}\right) \phi_2 + \chi \phi_2^2 = -\frac{2V\gamma}{rRT}$$

O lado esquerdo da equação corresponde à contribuição da pressão osmótica, e é a expressão padrão da teoria de Flory-Huggins para soluções de polímeros, onde ϕ_2 é a fração volumétrica de polímero na partícula intumescida, DP é o grau médio de polimerização das moléculas de polímero dentro da partícula, e χ é o parâmetro de interação de Flory-Huggins.

O aumento da energia interfacial devido ao intumescimento é expressado como

$$\text{equação 23} \quad V_s = \mu_e E$$

onde γ é a tensão interfacial das partículas intumescidas em relação à água e A é a área superficial da partícula intumescida. O aumento de volume das partículas pode ser expressado como $4\pi r^2 dr$ ou $dn_1 \times M_1 / \rho_1$, onde dn_1 é o número de moléculas de solvente incorporadas pela partícula, M_1 é a massa molar do solvente e ρ_1 é a densidade do solvente.

Uma vez que M_1/ρ_1 é igual ao volume molar do solvente e $8\pi r dr \gamma = 2V_1(\gamma/r)$, temos que a contribuição da energia interfacial é $2V_1[\gamma/(rRT)]$, que corresponde ao lado direito da equação.

Segundo a equação MKS, o grau de intumescimento de partículas de látex depende do tamanho das partículas e da miscibilidade entre o solvente e o polímero, mas é principalmente influenciado pela composição química superficial das partículas, que determina a taxa de variação da energia interfacial com o aumento da área de superfície. Por isso, a quantidade de solvente sorvida por uma partícula pode ser muito pequena, mesmo quando o polímero e o solvente possuem parâmetros de solubilidade semelhantes(26).

1.5.5 Estabilidade de látex poliméricos

Devido ao grande avanço tecnológico na aplicação de dispersões poliméricas em meio aquoso, como as tintas de base água(16), os problemas de estabilidade coloidal de

látex poliméricos têm recebido grande atenção, principalmente quanto ao seu comportamento em meios complexos contendo surfactantes, polímeros hidrosolúveis, plasticizantes e alguns materiais particulados (TiO_2 , caulim, etc.). A estabilidade coloidal determina o desempenho tecnológico de produtos derivados de látex, tais como tintas, adesivos, borrachas e plásticos. Há uma grande quantidade de estudos que procuram esclarecer os fatores e os mecanismos que possam controlar e reproduzir os processos de coagulação, devido à existência de problemas ainda insuficientemente compreendidos.

Látex poliméricos podem ter estabilidade elétrica ou estérica(27).

Neste trabalho é mostrado que, para alguns tipos de látex poliméricos, o intumescimento das partículas com solventes orgânicos apolares (tolueno e clorofórmio) causa um forte aumento da resistência à coagulação por adição de NaCl. Esse efeito foi observado ao submeter amostras de látex intumescidas a experimentos de centrifugação zonal isopícnica, usando gradientes de densidade de sacarose. Através da centrifugação isopícnica seria possível estudar características da cinética de sorção dos solventes nas partículas dos látex, usando como parâmetro a variação da densidade média das partículas. Para acelerar a sedimentação das amostras até a posição isopícnica, os gradientes de densidade foram construídos usando solução aquosa de NaCl, para que houvesse a formação de agregados de partículas, que sedimentam mais rápido. Entretanto, conforme é possível observar nas fotografias exibidas pela Figura 12, a coagulação das amostras intumescidas foi apenas parcial, evidenciando o efeito estabilizador do solvente nas partículas. Passamos então a estudar as características e as causas dessa observação experimental, e os resultados até então obtidos são apresentados nesta tese.

Vários trabalhos abordam o fenômeno de intumescimento de látex, investigando suas propriedades(24,25,26,28) e sua influência sobre a morfologia e composição química das partículas(29,30). Entretanto, pouca atenção é dada à influência do intumescimento sobre a estabilidade coloidal do sistema.

Segundo os resultados até o momento obtidos, e apresentados nesta tese, o aumento de estabilidade provocado pelos solventes não tem relação com quaisquer dos fatores de estabilidade coloidal já descritos na literatura.

Propomos o aumento de estabilidade seja devido ao aumento de plasticidade das partículas, causado pelo intumescimento com os solventes. O aumento de plasticidade

talvez interfira na taxa de dissipação da energia cinética de colisão entre elas, diminuindo a eficiência das colisões para o processo de coagulação. O argumento teórico que dá base a esta explicação é chamado de Número de Débora.

Consideramos também a possibilidade do intumescimento diminuir a mobilidade dos íons adjacentes à superfície das partículas, alterando a cinética de relaxação da dupla camada no momento em que duas partículas se aproximam, dificultando o contato e a conseqüente adesão entre elas.

1.6 O número de Débora

O número de Débora (D) é a razão entre dois tempos característicos: o tempo de relaxação de um sistema, quando submetido a uma perturbação externa, e o tempo de duração dessa perturbação externa sobre o sistema(31,32).

$$\text{equação 24} \quad D = \frac{t_{\text{relaxação}}}{t_{\text{perturbação}}}$$

O tempo é um fator muito importante em um processo envolvendo perturbação e relaxação de um sistema, pois determina se tal processo será dissipativo ou não. Processos dissipativos são irreversíveis e, por tanto, o tempo pode determinar a reversibilidade ou a irreversibilidade de um processo. Um processo é reversível quando, em todos os instantes do seu acontecimento, o sistema envolvido permanece em equilíbrio termodinâmico. Para que isto ocorra, o tempo de perturbação do sistema deve ser muito maior ou muito menor que o tempo de relaxação do sistema.

Por exemplo, se a taxa de compressão de um gás é da mesma ordem de grandeza que a velocidade com que o gás relaxa ou se re-equilibra, a compressão do gás é irreversível e ocorre com dissipação de energia. Por outro lado, se a compressão for executada a uma velocidade muito pequena, o gás manter-se-á sempre em equilíbrio. Também, se a compressão for executada a uma velocidade muito grande, não haverá tempo do gás responder à perturbação, através de um fluxo viscoso, e novamente não haverá dissipação de energia.

Portanto, quando a razão entre o tempo de relaxação e o tempo de perturbação se aproxima da unidade, a taxa de dissipação de energia durante a perturbação do sistema é máxima, e isso desencadeia um processo irreversível.

A Figura 8-a mostra um modelo simples, do problema envolvendo três corpos (bolas) e duas molas. A massa 1 pode ser considerada como um corpo ou uma superfície que se aproxima de outra com uma velocidade v_0 . As massas 2 e 3, unidas pela mola de constante k_2 , constituem a outra superfície. Existe entre as massas 1 e 2 uma posição de equilíbrio, representada pela mola de constante k_1 .

Quando os valores relativos das massas e das constantes das molas são alterados, são observados diferentes efeitos de colisão. A energia cinética ou translacional da primeira massa é distribuída entre sua energia cinética final e as energias translacional e vibracional das massas 2 e 3, ou seja, a quantidade de energia transferida varia. Soluções das equações do movimento mostram que na colisão a primeira massa pode ser refletida, freada, ou pode seguir adiante em uma velocidade diferente, dependendo da quantidade de energia que dissipa durante a colisão. Cálculos mostram que o determinante essencial da quantidade de energia transferida pela massa 1 está baseado na razão entre o tempo característico de relaxação do sistema e o tempo que dura a colisão (tempo de perturbação), ou seja, o Número de Débora. Dessa forma, como é demonstrado pela Figura 8-b, encontra-se que a massa 1 perde a maior parte de sua energia para as massas 2 e 3 quando o tempo de colisão entre 1 e 2 se aproxima do tempo característico de vibração do sistema harmônico 2-3, e isto implica que $D \cong 1$. Quando o tempo de colisão é muito maior ou muito menor que o tempo característico de vibração do sistema, a massa 1 retém a maior parte de sua energia cinética. O conceito de número de Débora é utilizado há muitos anos na área de reologia(20,33), e recentemente foi utilizado por Israelachivilli(32) para discutir a influência do tempo na reversibilidade ou irreversibilidade de processos de adesão entre superfícies e partículas. Dukhin e Lyklema em trabalhos recentes, também usam o conceito de número Débora, avaliando a influência do tempo de relaxação da dupla camada elétrica sobre a estabilidade de sistemas coloidais(34,35).

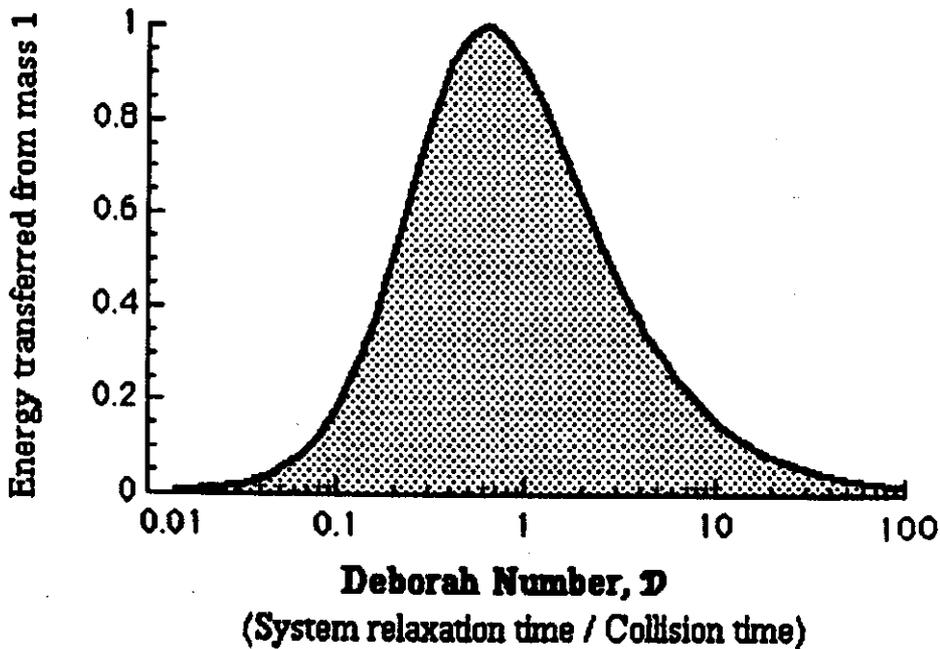
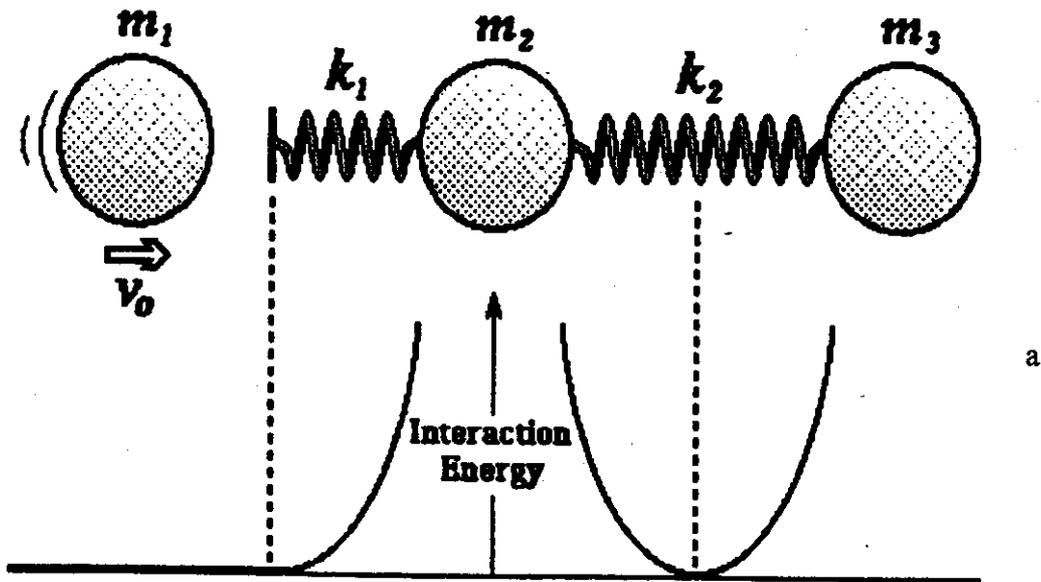


Figura 8 a- Diagrama esquemático(32) para a colisão entre três corpos, no qual a quantidade de energia cinética transferida de m_1 para m_2 - m_3 depende das respectivas massas e das constantes k_1 e k_2 . O Número de Débora para esse sistema é a razão entre a frequência harmônica de oscilação das massas 2 e 3 e o tempo de colisão entre as massas 1 e 2. b- A energia transferida da massa 1 para o resto do sistema está plotada em função do Número de Débora. Na construção do gráfico, o autor (32) usou $k_1 = 1$, $k_2 = 10$, $m_1 = 1$, variando $m_2 = m_3$.

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Reagentes utilizados nos experimentos

2.1.1 Látex poliméricos

Foram usadas amostras de látex homopoliméricos e copoliméricos de poliestireno, designados pelas siglas: PS-M, PS-THS, PS-11, PS-LEV, P(SBMA), PS/PBMA, PBMA/PS, PS/HEMA e PS/AAM, sendo que S significa estireno, BMA metacrilato de butila, HEMA 2-hidroxietil metacrilato e AAM acrilamida. Os complementos -M, -THS referem-se respectivamente a iniciais contidas nos nomes J.M.Moita(37) e H.Tamai-M.Hasegawa-T.Suzawa(39). O complemento -LEV refere-se a Levelam P208, que é o nome comercial do surfactante não-iônico utilizado na síntese descrita pela literatura(38). O complemento -11 é o mesmo utilizado na referência consultada para efetuar a síntese(38).

2.1.1.1 Síntese

Os látex P(SBMA), PS/PBMA e PBMA/PS foram preparados e caracterizados por André Herzog Cardoso, em um trabalho anterior deste laboratório(36). São látex obtidos pela polimerização de estireno (S) e metacrilato de butila (BMA) na presença de ácido acrílico (AA), usando o surfactante não-iônico Renex 300 (nonil fenol etoxilado com 30 unidades de etileno glicol), o surfactante aniônico SDS (dodecil sulfato de sódio) e persulfato de sódio como iniciador de polimerização. O látex P(SBMA) foi preparado por adição simultânea dos dois monômeros e é um copolímero aleatório. Os outros dois látex foram preparados por adição seqüencial dos monômeros. No caso do látex PS/PBMA primeiramente foi adicionado estireno, e no caso do látex PBMA/PS o metacrilato de butilã foi adicionado inicialmente. Por essa razão, espera-se que esses látex sejam do tipo *core-and-shell*, contendo domínios separados de poliestireno e polimetacrilato de butila, formados por cadeias predominantemente homopoliméricas. Na análise química desses látex não foi detectado o homopolímero de poliácido acrílico.

O látex PS-M também foi previamente preparado e caracterizado neste laboratório(37), por José M. Neto, que usou Brij 35 (polioxietileno-23-lauril eter) e SDS como surfactantes e persulfato de potássio como iniciador.

Os outros látex foram preparados e caracterizados neste laboratório por André H. Cardoso, que seguiu procedimentos descritos na literatura.

PS-11 e PS-LEV foram preparados seguindo o procedimento usado por Ottewill e Satgurunathan(38), sendo que o surfactante Levelan P208 (nonil fenol etoxilado com 20 unidades de etileno glicol) foi substituído por Renex 300. No primeiro látex, uma mistura de ácido ascórbico e H_2O_2 foi usada como iniciador do tipo redox. O rendimento foi 86%, com 7,7% de teor de sólidos na dispersão. No segundo, persulfato de potássio foi usado como iniciador e $NaHCO_3$ foi usado para elevar o pH. O rendimento foi de 99%, com teor de sólidos de 20%.

PS-THS é um látex de poliestireno preparado sem o uso de surfactante, usando persulfato de potássio como iniciador e seguindo o procedimento de Tamai et al(39) O rendimento da síntese foi de 56%, com 1,1% de teor de sólido na dispersão.

PS/AAM é um látex de poliestireno e poliacrilamida, preparado de acordo com procedimento de Tamai et al(40). Foi usado o iniciador persulfato de potássio, na ausência de surfactante. O rendimento da síntese foi de 76%, resultando em 8,6% de teor de sólidos na dispersão.

PS/HEMA é um látex de poliestireno e poli(2-hidroxietil metacrilato), preparado segundo o procedimento adotado por Tamai et al. e Kamei et al(40,41). A polimerização foi iniciada por persulfato de potássio, sem o uso de surfactante. Foi obtido um rendimento de 94% com 14,3% de teor de sólidos. A Tabela 2 lista os reagentes utilizados na síntese dos látex, e respectivas quantidades.

Tabela 2. Reagentes utilizados na síntese dos látex e respectivas quantidades

| Látex | reagentes | Massa/g |
|-------------------------------------|----------------------------|------------------|
| | | *Volume/ μ L |
| PS-M | água bidestilada | 250 |
| | estireno | 104 |
| | SDS | 0,5 |
| | Brij 35 | 0,5 |
| | $K_2S_2O_8$ | 0,5 |
| PS/HEMA | água deionizada | 210,20 |
| | estireno | 31,20 |
| | 2-hidroxietil-metacrilato | 4,50 |
| | $K_2S_2O_8$ | 0,11 |
| PS-THS | água deionizada | 245,53 |
| | estireno | 5,30 |
| | $K_2S_2O_8$ | 0,28 |
| PS-11 | água deionizada | 220,00 |
| | estireno | 20,05 |
| | Renex 300 | 2,5 |
| | ácido ascórbico | 0,051 |
| | H_2O_2 (solução 36% m/v) | 100* |
| PS-LEV | água deionizada | 190,00 |
| | estireno | 49,40 |
| | Renex 300 | 1,11 |
| | $NaHCO_3$ | 0,35 |
| | $K_2S_2O_8$ | 0,37 |
| PS/AAM | água deionizada | 220,00 |
| | estireno | 25,70 |
| | acrilamida | 3,00 |
| | $K_2S_2O_8$ | 0,13 |
| | HCl 1 m | 250* |
| P(SBMA), PS/PBMA e PBMA/PS | água bidestilada | 205,00 |
| | estireno | 41,70 |
| | metacrilato de butila | 56,90 |
| | ácido acrílico | 5,12 |
| | SDS | 1,00 |
| | Renex 300 | 2,40 |
| | $Na_2S_2O_8$ | 0,45 |
| | NaOH | 0,40 |

2.1.1.2 Purificação

Todos os látex foram filtrados através de tela de aço (220 mesh) para remover coágulos. Para remover o excesso de surfactante, o monômero não polimerizado e eletrólitos, os látex foram dialisados contra água destilada pelo tempo de 1 mês, usando sacos para diálise de membrana de celulose. Foi usado de cada vez um volume de água em torno de 10 vezes superior ao volume de látex contido no interior dos sacos de diálise, sendo a água substituída diariamente. Após a purificação, as amostras foram diluídas em água deionizada para obter as concentrações desejadas.

2.1.1.3 Propriedades

A Tabela 3 apresenta dados de diâmetro médio de partícula (D_n), temperatura de transição vítrea (T_g), potencial zeta (ζ) e porcentagem molar de monômeros S e BMA no látex P(SBMA), PS/PBMA e PBMA/PS. O diâmetro médio de partícula e a T_g dos látex PS/HEMA, PS-THS, PS-11, PS-LEV e PS/AAM e PS-M são mostrados na Tabela 4.

Tabela 3. Propriedades dos látex P(SBMA), PS/PBMA e PBMA/PS

| | D_n / nm (PCS) | T_g / °C (DSC) | ζ / mV | | S / (S + BMA) x 100 | BMA / (S + BMA) x 100 |
|---------|---------------------|----------------------|--------------|-------------|------------------------|--------------------------|
| | | | KCl 0,01 M | KCl 0,001 M | | |
| P(SBMA) | 81 | 49,8 | -55 | -61 | 41 | 59 |
| PS/PBMA | 71 | 19,0 58,9 99,6 | -53 | -52 | 49 | 51 |
| PBMA/PS | 60 | --- | -58 | -49 | 45 | 55 |

Tabela 4. Diâmetro médio de partícula e temperatura de transição vítrea de látex PS-11, PS-THS, PS-LEV e PS/AAM

| | | PS/HEMA | PS-THS | PS-11 | PS-LEV | PS/AAM | PS-M |
|---------------------|-----------------|---------|--------|-------|--------|--------|------|
| D_n / nm (PCS) | | 354 | 240 | 92 | 323 | 384 | 94,1 |
| T_g / °C (DSC) | 1º aquecimento* | 63,7 | 97,7 | 62,9 | 65,4 | 95,8 | 100 |
| | | 96,5 | | 96,5 | 99,7 | | |
| | 2º aquecimento* | 53,4 | 94,9 | 86,2 | 96,5 | 95,3 | |
| | | 93,1 | | | | | |

*aquecimento de 0 a 150 °C, 10 °C/min

2.1.2 Tolueno e clorofórmio

Os solventes orgânicos tolueno (Synth), clorofórmio (Merck), ambos de grau analítico, foram usados para intumescer partículas de látex. Algumas propriedades físicas de tolueno e clorofórmio(42) estão descritas na Tabela 5.

Tabela 5. Propriedades físicas de tolueno e clorofórmio

| | P.M. | p.f (°C) | p.e. (°C) | ρ (g/cm ³) | Pressão de vapor | |
|-------------|-------|----------|-----------|-----------------------------|------------------|------|
| | | | | | mmHg | °C |
| tolueno | 92,14 | -93 | 111 | 0,684 | 10 | 4,6 |
| | | | | | 40 | 31,8 |
| clorofórmio | 119,4 | -63 | 61,45 | 1,482 | 100 | 10,4 |
| | | | | | 400 | 42,7 |

A Tabela 6 mostra os parâmetros de solubilidade desses solventes e dos homopolímeros: poliestireno e polimetacrilato de butila(43).

Tabela 6. Parâmetros de solubilidade de solventes e homopolímeros

| | tolueno | clorofórmio | PS | PBMA |
|--|---------|-------------|-----|------|
| δ [cal/cm ³] ^{1/2} (25 °C) | 8,9 | 9,3 | 9,1 | 8,8 |

Os homopolímeros PHEMA e PAAM são solúveis em água e insolúveis em tolueno e clorofórmio(44).

2.1.3 Água deionizada

As amostras de látex foram diluídas em água deionizada, produzida em um sistema Millipore MilliQ plus, com condutividade nominal igual a 1,82 μ S/cm, e valor experimental de 1,9 μ S/cm, determinado com condutivímetro Micronal B 330, na temperatura de 25 °C.

2.1.4 NaCl e KCl

Cloreto de sódio (Merck), de grau analítico, foi usado como coagulante dos látex. Cloreto de potássio (Merck), de grau analítico, foi usado para ajustar a condutância elétrica de dispersões dos látex em determinações de potencial zeta.

2.1.5 Sacarose e Ficoll

Sacarose (Nuclear) e Ficoll-400 (massa molar média $M_w = 400.000$; Sardi, F4375/500), ambos de grau analítico, foram usados para formar gradientes de densidade.

2.2 Técnicas utilizadas

2.2.1 Limpeza de recipientes e aparelhos volumétricos

Todos os aparelhos de vidro utilizados nos experimentos foram lavados com solução 5% de NaOH em etanol, enxaguados com água destilada, lavados com o vapor gerado por ebulição de água destilada, e por último enxaguados com água deionizada. Substâncias surfactantes como sabões e detergentes não foram utilizadas na lavagem porque adsorvem fortemente ao vidro e podem contaminar as partículas dos látex, alterando suas propriedades de superfície.

Ponteiras para micropipetas foram usadas uma única vez, sem lavagem preliminar.

Cubetas de acrílico foram preliminarmente enxaguadas com água deionizada e deixadas sobre papel absorvente (em posição vertical e de boca para baixo), para secagem sem adsorção de poeira. As cubetas foram usadas uma única vez.

2.2.2 Sorção de tolueno e clorofórmio em látex

Para o intumescimento de partículas de látex com tolueno e clorofórmio, amostras de látex foram colocadas em contato com o vapor desses solventes. Este método foi empregado porque permite trabalhar com pequenas quantidades de amostra, proporcionando um contato homogêneo entre líquido e vapor, através de uma interface com área constante. O movimento Browniano das partículas permite uma renovação constante da superfície da dispersão do látex, sem necessidade de agitação.

Foi evitado misturar o solvente no estado líquido com a dispersão de látex, bem como a agitação constante do sistema para não aumentar a área interfacial entre o solvente apolar e a dispersão aquosa.

Nos experimentos de sorção, alíquotas de látex e de solvente foram colocadas separadamente em recipientes cilíndricos de vidro, com 2,5 cm de diâmetro e 6 cm de altura. Esses recipientes, contendo látex e solvente, foram deixados abertos dentro de um dessecador tampado, ou dentro de frascos de vidro fechados com tampa metálica de

rosca, ficando a amostra de látex em contato com uma atmosfera saturada de vapor de solvente. Durante o tempo de sorção, o dessecador e os frascos permaneceram na temperatura ambiente de 25-28 °C.

2.2.3 Centrifugação de látex em gradientes de densidade

2.2.3.1 Obtenção dos gradientes e centrifugação

Amostras de látex foram submetidas a centrifugação zonal isopícnica em gradientes de densidade de sacarose, com o objetivo de determinar a sorção de tolueno, usando como parâmetro a variação da densidade média das partículas de látex.

A centrifugação zonal em gradientes de densidade de Ficoll foi usada para investigar, por velocidade de sedimentação, a ocorrência de um comportamento heterogêneo de partículas com respeito ao intumescimento e à formação de agregados.

Foram obtidos gradientes de densidade de sacarose e de Ficoll, a partir de duas soluções aquosas dessas substâncias, com diferentes concentrações. Os gradientes foram formados por adição gradual da solução de sacarose (ou Ficoll) menos concentrada à solução mais concentrada, sendo a mistura continuamente transferida, por uma bomba peristáltica, para o interior de um tubo de ensaio, formando uma coluna de líquido que, no sentido base-topo, apresenta uma variação linear decrescente de densidade(45,46). A Figura 9 mostra um esquema do equipamento utilizado para a formação dos gradientes. Os gradientes de densidade contendo as amostras foram centrifugados em uma centrífuga refrigerada Sorvall RC-3B, com rotor de cestos basculantes.

2.2.3.2 Registro da distribuição de látex no gradiente de densidade, após a centrifugação.

Após a centrifugação, a distribuição de material no gradiente de densidade foi registrada obtendo imagens fotográficas dos tubos, e também através de um densitômetro de luz espalhada(47). Neste, um feixe de laser He-Ne incide ortogonalmente à lateral externa do tubo de ensaio, enquanto este último, em posição vertical, é deslocado verticalmente a uma velocidade constante. A intensidade de espalhamento do feixe de laser varia em função da quantidade de látex ao longo do gradiente de densidade, e essa variação é registrada por um detector, posicionado em um ângulo de 34° em relação ao feixe de laser incidente. Através de uma interface entre o detector e um microcomputador

equipado com um software específico (em linguagem *Basic*), o sinal recebido é usado para construir curvas de intensidade relativa de espalhamento de luz, em função da altura no gradiente de densidade. A Figura 10 mostra um esquema do equipamento utilizado para registrar a distribuição da amostra de látex no gradiente de densidade.

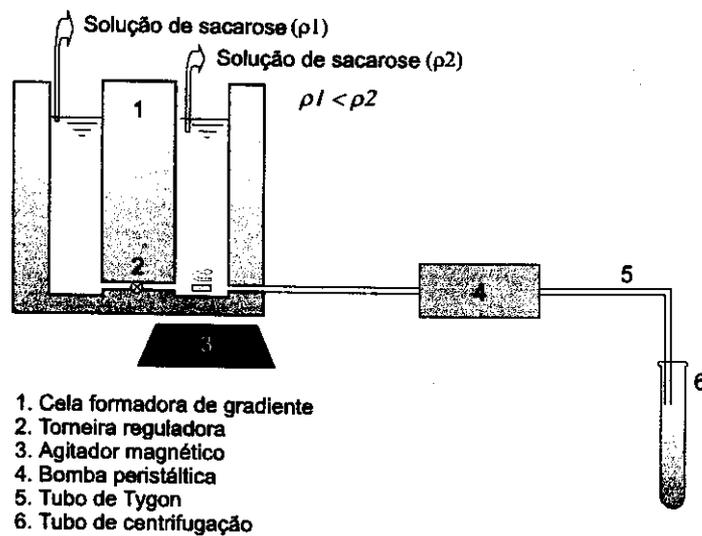


Figura 9. Esquema do equipamento utilizado para a formação dos gradientes de densidade.

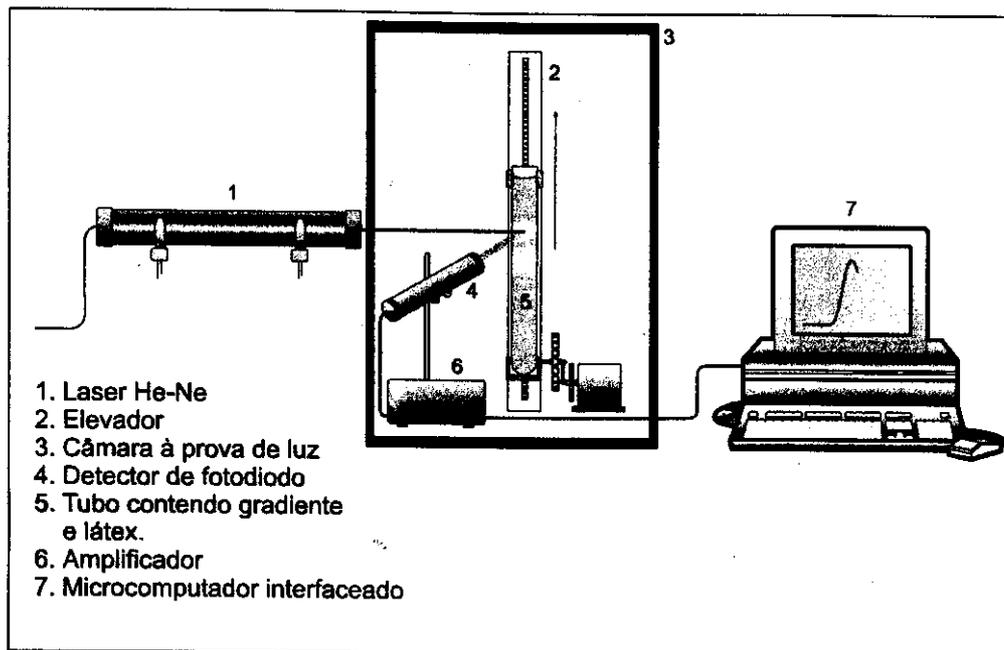


Figura 10. Esquema do densitômetro de luz espalhada, utilizado para registrar a distribuição da amostra de látex no gradiente de densidade.

2.2.4 Determinação de variações na taxa de coagulação

Ensaio de cinética de coagulação de látex foram realizados com o objetivo de verificar a influência de tolueno, de clorofórmio e do aumento de temperatura sobre a taxa de coagulação dos látex.

Os látex foram induzidos à coagulação através do aumento da força iônica do meio, provocado pela adição de soluções aquosas de NaCl. As variações na taxa de coagulação de amostras de látex foram determinadas usando como parâmetro a taxa de aumento da turbidez com o tempo ($\Delta\tau/\Delta t$), nos 30 segundos subsequentes à adição de NaCl(48,49,50).

As amostras de látex foram acondicionadas em cubetas de vidro e a turbidez foi continuamente registrada usando um espectrofotômetro Micronal B-318, equipado com porta-cubetas termostaticado por água circulante e registrador gráfico potenciométrico e um Hewlett-Packard 8452 – *espectrofotômetro de rede de diodo*, equipado com sistema Peltier para controle de temperatura e software específico para aquisição de espectros.

Os espectrofotômetros foram ajustados para medir a porcentagem de luz transmitida (T) em $\lambda = 600$ nm, e fornecer como resultado a turbidez (τ) através da relação

equação 25
$$\tau = -\log T$$

sendo que

equação 26
$$T = I / I_0$$

onde I é a intensidade de luz transmitida e I_0 é a intensidade de luz incidente sobre a amostra.

Os ensaios de cinética de coagulação foram realizados com concentração fixa (uma só adição) de NaCl e também com concentração variável, realizando-se várias adições consecutivas.

Através dos ensaios com concentração fixa estudou-se:

a) a influência do tempo de sorção sobre a velocidade inicial de coagulação de látex;

b) a estabilidade coloidal de látex em tempos prolongados, após a adição de NaCl.

Através dos ensaios com concentração variável de NaCl, chamados de titulação turbidimétrica, estudou-se:

a) variações na taxa de coagulação de amostras de látex em diferentes concentrações do sal, após 48 horas de exposição a vapores de tolueno e clorofórmio;

b) variações na taxa de coagulação de amostras de látex em diferentes concentrações de sal, nas temperaturas de 25 e 80^o C.

Nas titulações turbidimétricas, alíquotas de 0,1 ml de solução aquosa de NaCl foram seqüencialmente adicionadas sobre dispersões de látex, em intervalos de 30 segundos, com registro simultâneo e contínuo da turbidez da dispersão.

As alíquotas de NaCl foram adicionadas com uma micropipeta automática, que foi calibrada usando 4 ponteiros escolhidas ao acaso, medindo a massas de líquido seqüencialmente transferidas (5 vezes) de cada ponteira. As massas de água foram medidas em uma balança analítica eletrônica (Denver Instruments Company AA-200DS) com resolução de $\pm 0,00001$ g. Os resultados da calibração estão mostrados na Tabela 7.

Tabela 7. Resultados da calibração da micropipeta automática, com capacidade nominal de 0,1ml. A calibração foi realizada sob temperatura de 25^o C, com água destilada (densidade $\cong 0,9970$ g/cm³).

| resultados | ponteira 1 | ponteira 2 | ponteira 3 | ponteira 4 |
|----------------------|------------|------------|------------|------------|
| massa / g | 0,0993 | 0,0972 | 0,0983 | 0,0988 |
| | 0,0982 | 0,0972 | 0,0985 | 0,0987 |
| | 0,0978 | 0,0967 | 0,0967 | 0,0994 |
| | 0,0977 | 0,0993 | 0,1046 | 0,0990 |
| | 0,0982 | 0,0973 | 0,0992 | 0,0986 |
| <i>média</i> | 0,0982 | 0,0990 | 0,0995 | 0,0989 |
| <i>desvio padrão</i> | 0,0006 | 0,0010 | 0,0030 | 0,0003 |

A Figura 11 ilustra o perfil típico das curvas obtidas nos ensaios de titulação turbidimétrica.

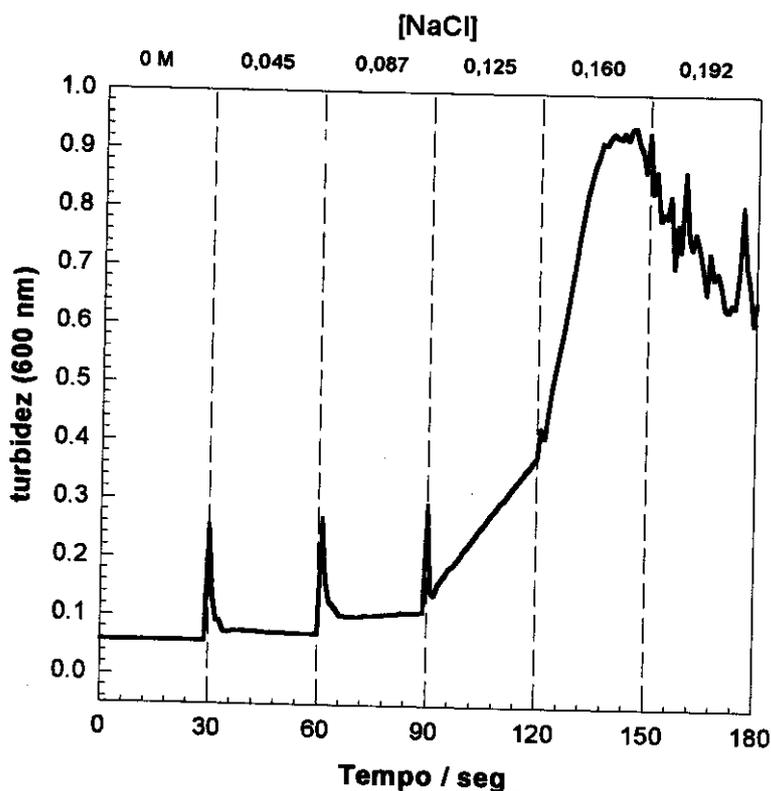


Figura 11. Curva característica de titulação turbidimétrica, construída a partir do registro contínuo da turbidez com o tempo, alterando a concentração de NaCl em intervalos de 30 segundos. Os picos de turbidez observados em 30, 60 e 90 segundos são devidos à turbulência momentânea que a adição da alíquota de NaCl causa na dispersão. As oscilações a partir de 150 segundos se devem ao aparecimento de agregados com dimensões macroscópicas.

2.2.5 Determinação de tamanho de partícula através de espectroscopia de correlação de fótons (PCS).

Diâmetros médios efetivos de partículas foram determinados através da técnica de espectroscopia de correlação de fótons (PCS)(23), usando um aparelho Brookhaven Instruments ZetaPlus, equipado com software BI-MAS para medidas de espalhamento dinâmico de luz. O instrumento usa um laser de estado sólido (12,21 mW, $\lambda = 0,633 \times 10^{-4}$ cm) e sistema Peltier para controle de temperatura. As determinações foram efetuadas em triplicatas, em ângulo fixo de 90° , acondicionando as amostras em cubetas de acrílico, na temperatura de 25° C e usando um tempo de contagem de 2 minutos para cada medida.

As determinações foram efetuadas com o objetivo de detectar variações de diâmetro efetivo médio das partículas devido ao intumescimento com tolueno e clorofórmio.

O princípio da técnica de espalhamento de luz dinâmico para medidas de tamanho de partículas se baseia na determinação das flutuações de intensidade da luz espalhada pelas partículas, em função do tempo, e no cálculo da respectiva função de autocorrelação.

Partículas em um meio líquido movem-se ao acaso (movimento Browniano). Partículas menores se movimentam mais rapidamente que partículas grandes, e portanto possuem coeficiente de difusão (D) maior.

Para uma dispersão de partículas com viscosidade η , em temperatura constante T, o coeficiente de difusão D é inversamente proporcional ao diâmetro hidrodinâmico d_h das partículas, como mostra a equação de Stokes-Einstein,

equação 27
$$D = \frac{kT}{3\pi\eta d_h}$$

onde k é a constante de Boltzmann.

Devido ao movimento Browniano, a intensidade da luz espalhada por um conjunto de partículas sofre flutuações ao longo do tempo. Supondo que haja uma janela de dimensão reduzida, através da qual a luz espalhada pelas partículas alcança um detector, a intensidade da luz que atinge o detector irá flutuar devido ao movimento das partículas. Esta flutuação da intensidade de luz espalhada ocorrerá com maior velocidade quando a dispersão contiver partículas pequenas, pois estas se movimentam mais rapidamente e passam diante da janela um número maior de vezes dentro de um intervalo de tempo.

Portanto, existe uma relação entre a velocidade de flutuação da luz espalhada e o coeficiente de difusão das partículas. Existe também uma função de autocorrelação da intensidade de luz espalhada. No caso de partículas pequenas, essa função de autocorrelação entre as intensidades diminui mais rapidamente com o tempo, do que no caso de partículas grandes.

A função de autocorrelação, $G(t)$, é:

equação 28
$$G(t) = \langle I(t_0) \times I(t_0 + t) \rangle$$

onde $I(t_0)$ e $I(t_0 + t)$ são as intensidades de luz espalhada nos instantes t_0 e $(t_0 + t)$, respectivamente. No tempo $t = t_0 = 0$, a intensidade de espalhamento é $I(0)$ e a função de auto-correlação possui um valor máximo. Com o passar do tempo, a intensidade de

espalhamento em um tempo ($t_0 + t$) terá cada vez menos correlação com a intensidade de espalhamento inicial, e a média sobre os produtos das intensidades, que é $G(t)$, tende a zero.

Normalmente se admite que $G(t)$ decai exponencialmente num intervalo de tempo t . Para partículas esféricas e monodispersas, $G(t)$ é expresso por:

$$\text{equação 29} \quad G(t) = Ae^{-2\Gamma t} + B$$

onde A e B são constantes, e Γ é a constante de decaimento da curva exponencial gerada pela função de auto-correlação. Por sua vez, Γ é dada por

$$\text{equação 30} \quad \Gamma = Dq^2$$

onde D é o coeficiente de difusão das partículas e q é o vetor de onda da luz espalhada, que é dado por

$$\text{equação 31} \quad q = (4\pi n / \lambda_0) \text{sen}(\theta / 2)$$

onde n é o índice de refração do líquido que dispersa as partículas, θ é o ângulo de detecção da luz espalhada e λ_0 é o comprimento de onda da luz incidente.

O software do aparelho encontra a curva que melhor se ajusta aos pontos gerados pela função de autocorrelação, ou seja, encontra um valor apropriado para Γ . Ao substituir Γ na equação 30 é encontrado um valor para D . Finalmente, substituindo D na equação 27 encontra-se o diâmetro hidrodinâmico médio das partículas. No instrumento usado nesta tese, o ajuste de $G(t)$ é feito dentro de dois modelos para a estatística de distribuição de tamanhos de partículas: uma distribuição log-normal e uma distribuição multi-modal.

2.2.6 Determinação de potencial zeta por eletroforese

O potencial zeta de partículas de látex foi determinado através da técnica de espalhamento de luz eletroforético, usando o mesmo aparelho Brookhaven Instruments ZetaPlus, que também é equipado com eletrodos e fonte de tensão, e com o software Zeta Potential Analyzer.

As determinações foram efetuadas com o objetivo de verificar a influência de tolueno e clorofórmio sobre a densidade de carga superficial das partículas, que é um fator determinante da estabilidade coloidal.

Partículas coloidais, que possuem cargas elétricas no seu interior ou na superfície, movimentam-se quando colocadas sob a ação de um campo elétrico E , e esse fenômeno é chamado de eletroforese(9). O movimento das partículas em regime estacionário, tem uma velocidade V_s em direção ao eletrodo de carga oposta. Sob baixas forças de campo, a velocidade das partículas é proporcional ao campo elétrico aplicado, e esta proporcionalidade é expressa por:

equação 32
$$V_s = \mu_e E$$

onde μ_e é definido como mobilidade eletroforética.

Como o campo elétrico E é dado em unidades de volts/cm (V/cm), μ_e é a velocidade da partícula por unidade de campo elétrico, $(\mu/s)/(V/cm)$.

O deslocamento na frequência (w_s) da luz espalhada por partículas movendo-se em um campo elétrico é dado pelo produto vetorial entre o vetor velocidade das partículas V_s e o vetor de onda da luz espalhada q , que formam entre si um ângulo ϕ .

equação 33
$$w_s = q \bullet V_s = q V_s \cos \phi$$

Quando o campo elétrico é perpendicular ao feixe de radiação incidente, ϕ pode ser escrito como

equação 34
$$\phi = \theta / 2$$

sendo θ o ângulo de detecção da luz espalhada pelas partículas.

O vetor de onda da luz espalhada q é expresso por $q = (4\pi n / \lambda_0) \text{sen}(\theta / 2)$, conforme a equação 31 do item 2.2.5.

Uma vez que $V_s = \mu_e E$, o valor de w_s pode ser dado como

equação 35
$$w_s = (4\pi n / \lambda_0) \text{sen}(\theta / 2) \mu_e E$$

Levando em conta que o índice de refração da água (n) no final da região do vermelho do espectro visível é 1,332, que o laser do estado sólido utilizado no aparelho ZetaPlus possui $\lambda_0 = 0,633 \times 10^{-4}$ cm e que a luz espalhada é detectada em $\theta = 15^\circ$, tem-se que:

equação 36
$$w_s = 3,22 \mu_e E \text{ rad / s} \quad \text{ou}$$

equação 37
$$v_s = w_s / 2\pi = 0,513\mu_e E \text{ Hz}$$

O produto $\mu_e E$ determina as condições favoráveis para efetuar a medida de potencial zeta pois, quando a mobilidade eletroforética é baixa, um valor alto de campo elétrico é necessário. Na prática, a mobilidade eletroforética máxima de partículas coloidais acarreta valores máximos do produto $\mu_e E$ em torno de 400 μ/s . Então, o máximo deslocamento de frequência v_s é de aproximadamente 200 Hz. De fato, em baixos ângulos de detecção do espalhamento de luz, como $\theta = 15^\circ$, v_s varia de 0 a ± 100 Hz. Estes deslocamentos Doppler devidos à mobilidade eletroforética das partículas são somados ou subtraídos do deslocamento de frequência do feixe de referência, que é modulado em 250 Hz através de um transdutor piezoelétrico. Se o deslocamento de frequência resultante é menor que 250 Hz, então a mobilidade eletroforética e o potencial zeta resultantes devem ser negativos. Semelhantemente, se o deslocamento de frequência é maior que 250 Hz, então μ_e e ζ deverão ser positivos.

O software utilizado pelo aparelho ZetaPlus calcula ζ a partir de μ_e usando o limite de Smoluchowski, dado pela equação

equação 38
$$\mu_e = \frac{\epsilon\zeta}{\eta}$$

ou a aproximação de Henry, dada pela equação

equação 39
$$\mu_e = \frac{2\epsilon\zeta}{3\eta} f(\kappa a)$$

onde ϵ e η são a permissividade e a viscosidade do meio de dispersão, e $f(\kappa a)$ é um fator de correção.

O fator de correção $f(\kappa a)$ é dependente da força iônica do meio e do tamanho das partículas, pois k é a espessura da dupla camada elétrica e a é o raio da partícula. Esse fator de correção é introduzido quando a atmosfera iônica que rodeia as partículas causa uma diminuição significativa da mobilidade eletroforética, pois os contra-íons que rodeiam uma partícula tendem a se mover no sentido oposto ao das partículas, dentro do campo elétrico.

Na equação de Henry, em concentração 10^{-3} M de um eletrólito 1:1 tem-se que

$$\text{equação 40} \quad f(\kappa a) = 3/2 - 4,5/(\kappa a) + 37,5/(\kappa a)^2 - 330/(\kappa a)^3$$

Dessa forma, quando $\kappa a \gg 1$ (na prática $\cong 100$), a equação de Henry se reduz à equação de Smoluchowski. Para valores de κa mais próximos de 1, $f(\kappa a)$ torna-se significativa e a equação de Henry deve ser usada.

Nesta tese, conforme é descrito no item 2.3.5.1, foi medido o potencial zeta de partículas de látex com diâmetro médio em torno de 70 nm, dispersas em solução aquosa 1mM do eletrólito KCl. Nestas condições, o produto κa é aproximadamente 8, e portanto não muito maior que 1. Teóricamente, para partículas com potencial zeta real entre 25 e 50 mV, e possuindo um valor de κa próximo de 10, o uso da aproximação de Smoluchovski deve gerar um resultado em torno de 10% maior que o real(8).

As determinações foram efetuadas na temperatura de 25 °C, sendo que nesta temperatura a água possui permitividade $\epsilon = 6,9540 \times 10^{-10} \text{ J}/(\text{V}^2\text{m})$ e viscosidade $\eta = 0,8904 \times 10^{-1} \text{ Kg}/(\text{m.s})$. Nestas condições, cada unidade de mobilidade eletroforética, $(\mu/\text{s})/(\text{V}/\text{cm})$, equivale aproximadamente a 12,8 unidades de potencial zeta, mV.

As amostras foram acondicionadas em cubetas de acrílico. Para efetuar a medida, dois eletrodos com placas paralelas de ouro são imersos na amostra, e entre as placas um campo elétrico é aplicado. Em 10^{-3} M de KCl a condutância do meio é de aproximadamente de 300 μS , sendo aplicado um campo elétrico em torno de 16 V/cm.

2.3 Experimentos realizados

2.3.1 Ensaios de centrifugação em gradientes de densidade

2.3.1.1 Centrifugação de látex P(SBMA) e PS/PBMA em gradientes de densidade de sacarose contendo 0,5 M de NaCl, após diferentes tempos de exposição dos látex a tolueno.

Alíquotas de 2 ml dos látex P(SBMA) e PS/PBMA, contendo 10% de sólidos, foram expostas a vapor de tolueno por tempos de 24, 48 e 72 horas. As alíquotas de látex e de solvente foram mantidas dentro de um dessecador. Primeiro, foi colocada no dessecador a amostra a ser exposta por 72 horas. Após 24 e 48 horas, duas outras amostras foram colocadas no dessecador, as quais permaneceram por respectivamente 48

e 24 horas expostas ao vapor do solvente. Decorridas 72 horas da introdução da primeira amostra, alíquotas de 0,03 ml de cada látex foram adicionadas sobre gradientes de densidade preparados com soluções de sacarose 5 e 19% (m/m), contendo 0,5 M de NaCl. Duplicatas de gradientes com as alíquotas de látex foram centrifugadas por 2 horas, a 3000 rpm e 25 °C. Procedeu-se da mesma forma com amostras não expostas a tolueno, que foram usadas como controle.

2.3.1.2 *Fracionamento de agregados de partículas de látex PS/PBMA por velocidade de sedimentação.*

Uma amostra de 0,5 ml do látex PS/PBMA, contendo 2,7 % de sólidos, foi exposta a tolueno por 24 horas. Uma alíquota de 0,1 ml dessa amostra foi diluída em 1,81 ml de água deionizada. A essa dispersão juntou-se 0,64 ml de solução aquosa de NaCl 1M, obtendo assim uma concentração final de sal na dispersão igual a 0,25 M. Essa dispersão resultante foi deixada em repouso pelo tempo de 1 mês, em tubo de ensaio fechado com tampa de rosca, e guardado em um refrigerador, na temperatura de 10 ± 1 °C. Após esse tempo, foi coletada uma alíquota de 0,2 ml da superfície do sobrenadante, que foi aplicada ao topo de um gradiente de densidade construído no interior de um tubo de ensaio, a partir de 2,5 ml de soluções aquosas 15 e 20% (m/m) de Ficoll-400, contendo 0,25 M de NaCl(47). O tubo de ensaio contendo o gradiente com a amostra de látex foi centrifugado por 18 horas, em 3.000 rpm e 25 °C, e fotografado após 10 minutos, 50 minutos e 18 horas de centrifugação.

2.3.2 *Determinação de cinética de coagulação*

2.3.2.1 *Determinação de variações da velocidade inicial de coagulação de amostras de látex P(SBMA) após diferentes tempos de exposição a tolueno.*

Amostras de 0,5 ml de látex P(SBMA) com 2,2% de sólidos foram expostas a vapor de tolueno durante 6, 12, 18, 24 e 30 horas. Para isto, foram usados 5 recipientes de vidro com tampa metálica de rosca, dentro dos quais látex e tolueno permaneceram em frascos de vidro abertos e separados, usando 3 ml de tolueno. Após vencido o tempo de exposição, uma alíquota de 0,1 ml de amostra foi diluída em 2,0 ml de água destilada no interior de uma cubeta de vidro. Usando o espectrofotômetro Micronal B-382, obteve-se um registro contínuo da variação da turbidez ($\Delta\tau$) nos 30 segundos (Δt) subsequentes à adição de 0,7 ml de solução aquosa 1 M de NaCl, obtendo 0,25 M de concentração do

sal. Simultaneamente à adição do sal, o meio foi homogeneizado por agitação com uma espátula de teflon. Todas as medidas foram obtidas em triplicatas, e uma amostra não tratada com tolueno (tempo de exposição igual a zero) foi usada como controle. Os valores de $\Delta\tau/\Delta t$ foram plotados em função do tempo de exposição da amostra a tolueno.

2.3.2.2 *Titulação turbidimétrica de amostras de látex P(SBMA), PS/PBMA, PBMA/PS e PS-M, expostas por 48 horas a vapores de tolueno e clorofórmio*

Alíquotas de 0,5 ml de dispersões dos látex P[SBMA], PS/PBMA, PBMA/PS e PS-M, com 2% de sólidos, foram individualmente expostas a vapores de tolueno e clorofórmio, pelo tempo de 48 horas. Vencido o tempo de exposição, uma alíquota de 0,1 ml de cada látex foi diluída em 2,0 ml de água deionizada, no interior de cubetas de vidro. Na temperatura de 25 °C, fez-se sucessivas adições de 0,1 ml de solução aquosa de NaCl sobre a dispersão, com agitação simultânea. Entre duas adições consecutivas de NaCl, foi mantido um intervalo de 30 segundos, dentro do qual a turbidez da dispersão foi continuamente registrada em $\lambda = 600$ nm. O látex P(SBMA) foi titulado com NaCl 1 M, os látex PS/PBMA e PBMA/PS com NaCl 2 M e o látex PS-M com NaCl 0,25 M. Na titulação turbidimétrica dos látex P(SBMA) e PS/PBMA foi usado o espectrofotômetro Micronal B382. No caso dos látex PSBMA/PS e PS-M foi usado o espectrofotômetro Hewlett-Packard 8452A. Os ensaios foram realizados em triplicata, inclusive no caso das amostras não expostas aos solventes, que foram usadas como controle.

A variação da turbidez com o tempo $\Delta\tau/\Delta t$ foi plotada em função da concentração molar de NaCl na dispersão.

2.3.2.3 *Titulação turbidimétrica de amostras de látex P(SBMA) em diferentes temperaturas.*

Em cubetas de vidro, amostras de látex P(SBMA) foram preparadas por adição de 0,1 ml do látex com 2% de teor de sólidos a 2 ml de água deionizada, resultando dispersões 0,0095%. As amostras foram submetidas a titulação turbidimétrica com solução aquosa 1 M de NaCl, nas temperaturas de 25 e 80 °C. Em intervalos de 30 segundos, fez-se adições de 0,1 ml da solução de NaCl, com agitação simultânea através de barra magnética revestida com teflon. Durante essa operação a turbidez da dispersão foi continuamente registrada em $\lambda = 600$ nm, usando o espectrofotômetro HP 8452. Também, em 25 °C, outra amostra foi igualmente titulada após ser aquecida a 80 °C (em

banho termostático) pelo tempo de 24 horas. Tal como no ensaio descrito no item 2.3.2.2, a variação da turbidez com o tempo foi plotada em função da concentração de sal na dispersão. Obteve-se as medidas em duplicatas.

2.3.3 Verificação da estabilidade coloidal em tempo longo

2.3.3.1 Estabilidade em tempo longo de dispersões de látex P(SBMA), PS/PBMA, PBMA/PS e PS-M, que foram submetidas a ensaios de titulação turbidimétrica.

As amostras de látex submetidas aos experimentos de titulação turbidimétrica (item 2.3.2.2) foram armazenadas em tubos de ensaio, que foram guardados em um refrigerador e mantidos em repouso por diferentes tempos, na temperatura de $10 \pm 1^\circ\text{C}$, e depois fotografados. As amostras dos látex P(SBMA) e PS/PBMA foram fotografadas após 1 semana, as amostras do látex PBMA/PS após 7 meses e as amostras do látex PS-M após 8 meses.

2.3.3.2 Estabilidade em tempo longo de dispersões de látex P(SBMA), após titulação turbidimétrica com NaCl, em 80°C .

Após a titulação turbidimétrica com NaCl 1 M nas temperaturas de 25 e 80°C (item 2.3.2.3), amostras de látex P(SBMA) foram mantidas em repouso por 7 meses em tubos de ensaio fechados com tampa de rosca (guardados em um refrigerador na temperatura de $10 \pm 1^\circ\text{C}$), sendo fotografadas após este tempo.

2.3.3.3 Estabilidade em tempo longo de látex PS-M, PS-HEMA, PS-THS, PS-11, PS-LEV, PS-AAM, P(SBMA), PS/PBMA e PBMA/PS, em NaCl 0,32 M

Alíquotas de 0,5 ml dos látex PS-M, PS-HEMA, PS-THS, PS-11, PS-LEV, PS-AAM, P(SBMA), PS/PBMA, todas com 1% de sólidos, foram expostas a vapores de tolueno e clorofórmio durante de 48 horas, no interior de frascos de vidro com tampa de rosca. Essas alíquotas, e também alíquotas não expostas, foram usadas para preparar duplicatas contendo 0 e 0,32 M de NaCl. As duplicatas foram preparadas em tubos de ensaio 0,8 cm de diâmetro interno e 10 cm de altura. A etapa inicial de preparação das duplicatas foi a diluição de alíquotas de 0,1 ml de látex em 1,9 ml de água deionizada. A etapa final foi a adição de 1 ml de solução aquosa 1 M de NaCl. Nas amostras sem sal foi adicionado 1 ml de água deionizada em lugar da solução de NaCl. O procedimento para preparação das duplicatas é resumidamente descrito na Tabela 8.

Tabela 8. Preparação de duplicatas para verificar a estabilidade coloidal em tempo longo

| 0,1 ml de látex 1% não exposto | H ₂ O / ml 1,9 + 1,0 1,9 | NaCl 1 M / ml 0 1,0 | [NaCl] final 0 0,32 |
|-----------------------------------|---|---------------------------|---------------------------|
| exposto a tolueno | 1,9 + 1,0 1,9 | 0 1,0 | 0 0,32 |
| exposto a clorofórmio | 1,9 + 1,0 1,9 | 0 1,0 | 0 0,32 |

Após a adição de NaCl, foi seguido o procedimento descrito na Tabela 9, em duplicata.

Tabela 9. Operações realizadas após diferentes tempos da adição de NaCl

| Operações | após 24 horas | após 48 horas | após 72 horas |
|-----------|--|---|---|
| 1 | centrifugação ^a | centrifugação | centrifugação |
| 2 | gravação de imagens dos tubos ^b | gravação de imagens dos tubos | gravação de imagens dos tubos |
| 3 | registro da turbidez dos sobrenadantes ^c | registro da turbidez dos sobrenadantes | medida da altura dos sedimentos ^d |

a - As amostras foram centrifugadas em 300 rpm, a 25 °C e por 5 horas.

b - As imagens dos tubos de ensaio foram gravadas em fitas VHS e a seguir, por intermédio de uma placa digitalizadora Snappy equipada com software para tratamento de imagens, foram arquivadas em um microcomputador. As imagens obtidas após 72 horas da adição do sal foram agrupadas e fotografadas.

c - A turbidez dos sobrenadantes foi registrada entre 180 e 820 nm de comprimento de onda, usando aproximadamente 2 ml da parte superior da amostra contida no tubo de ensaio. Apenas os valores de turbidez em 600 nm foram usados para comparações.

d - A altura dos sedimentos foi medida usando régua com escala em centímetros (resolução de 0,1 mm).

2.3.4 Determinações de diâmetro efetivo de partículas

2.3.4.1 Determinação do diâmetro médio efetivo de partículas de látex PBMA/PS após a exposição a solventes seguida de titulação turbidimétrica com NaCl.

As amostras de látex PBMA/PS que foram submetidas aos ensaios de titulação turbidimétrica com NaCl 2 M (item 2.3.2.2), foram deixadas em repouso por 7 meses, em tubos de ensaio de vidro, guardados em refrigerador na temperatura de $10 \pm 1^{\circ}$ C. Após isto, foi medido o tamanho médio das partículas das amostras com tolueno e clorofórmio. De cada amostra, duas alíquotas de 0,1 ml foram retiradas do topo do sobrenadante ($\cong 0,5$ cm abaixo da superfície) e diluídas em 3 ml de água deionizada no interior de cubetas de acrílico. Foram realizadas 3 medidas para cada amostra.

2.3.4.2 Determinação do diâmetro médio efetivo de partículas de látex P(SBMA) após a titulação turbidimétrica com NaCl, a 80° C.

A amostra de látex P(SBMA) que foi submetida ao ensaio de titulação turbidimétrica com NaCl 1 M, na temperatura de 80° C (item 2.3.2.3), foi mantida em repouso por 10 meses, no interior de tubos de ensaio fechados com tampa de rosca, na temperatura de $10 \pm 1^{\circ}$ C. Decorrido este tempo, mediu-se o diâmetro médio das partículas, usando duas alíquotas de 0,1 ml, que foram retiradas do topo do sobrenadante ($\cong 0,5$ cm abaixo da superfície) e diluídas em 3 ml de água deionizada

2.3.4.3 Determinação do diâmetro efetivo médio de partículas de látex P(SBMA), PS/PBMA, PBMA/PS, PS/HEMA e PS-M antes e após a exposição por 48 horas a vapores de tolueno e clorofórmio.

Alíquotas de 0,5 ml dos látex P(SBMA) (2%), PS/PBMA (2%), PBMA/PS (2%), PS/HEMA (1%) e PS-M (2%) foram expostas a vapores de tolueno e clorofórmio durante 48 horas, na temperatura de 25° C. Fez-se determinações em triplicata do diâmetro efetivo médio das partículas de cada látex, antes e após a sorção dos solventes. As amostras foram diluídas em 2 ml de água deionizada, usando 0,2 ml de P(SBMA), PS/PBMA e PBMA/PS (0,002%), 0,1 ml de PS-M (0,001%) e 0,01 ml de PS-THS (0,0005%).

2.3.5 Determinações de potencial zeta de partículas

2.3.5.1 Determinação do potencial zeta de partículas de látex P(SBMA) antes e após a exposição por 48 horas a vapores de tolueno e clorofórmio.

O potencial zeta de amostras de látex P(SBMA) e PS/PBMA foi determinado antes e após a exposição dos látex a vapores de tolueno e clorofórmio. Os látex foram expostos aos solventes por 48 horas, em temperatura de 25^o C. Em cubetas de acrílico foram preparadas amostras com 0,1 ml de látex e 2,4 ml de solução 1 mM de KCl. Também foram obtidas medidas com diluição dos látex em água deionizada, na mesma proporção. Os valores de potencial zeta apresentados são médias de 10 medidas de cada amostra. No caso das amostras tratadas com os solventes, as medidas foram efetuadas imediatamente após o preparo das dispersões nas cubetas, para não dar tempo do acrílico absorver parte do solvente orgânico contido na dispersão.

3 RESULTADOS

3.1 Centrifugação em gradientes de densidade

3.1.1 *Influência do tempo de exposição a tolueno sobre a densidade e sobre a estabilidade coloidal de partículas de látex P(SBMA)*

A Figura 12-a mostra as fotografias de dois pares de tubos de ensaio contendo as amostras de látex que foram centrifugadas em gradientes de densidade de sacarose e sal (0,5 M), após 24 horas de exposição a tolueno (item 2.3.1.1). Observa-se que as amostras expostas a tolueno estão em uma altura superior à das amostras que não foram expostas. Portanto, ocupam uma posição de menor densidade no gradiente. Observa-se também que, mesmo com a elevada força iônica do meio, as amostras expostas a tolueno não estão completamente coaguladas. Na Figura 12-b, as curvas de intensidade relativa de espalhamento de luz em função da posição ocupada pelo material no gradiente de densidade mostram que o aumento do tempo de exposição a tolueno modifica a distribuição do látex P(SBMA) no gradiente, pois uma fração maior de partículas permanece dispersa e sedimenta com menor velocidade, causando um alargamento para cima (lado direito dos gráficos). As bandas referentes ao látex PS/PBMA, que foi exposto a tolueno, também ocupam uma posição de menor densidade, mas conservam a simetria quando o tempo de exposição é aumentado.

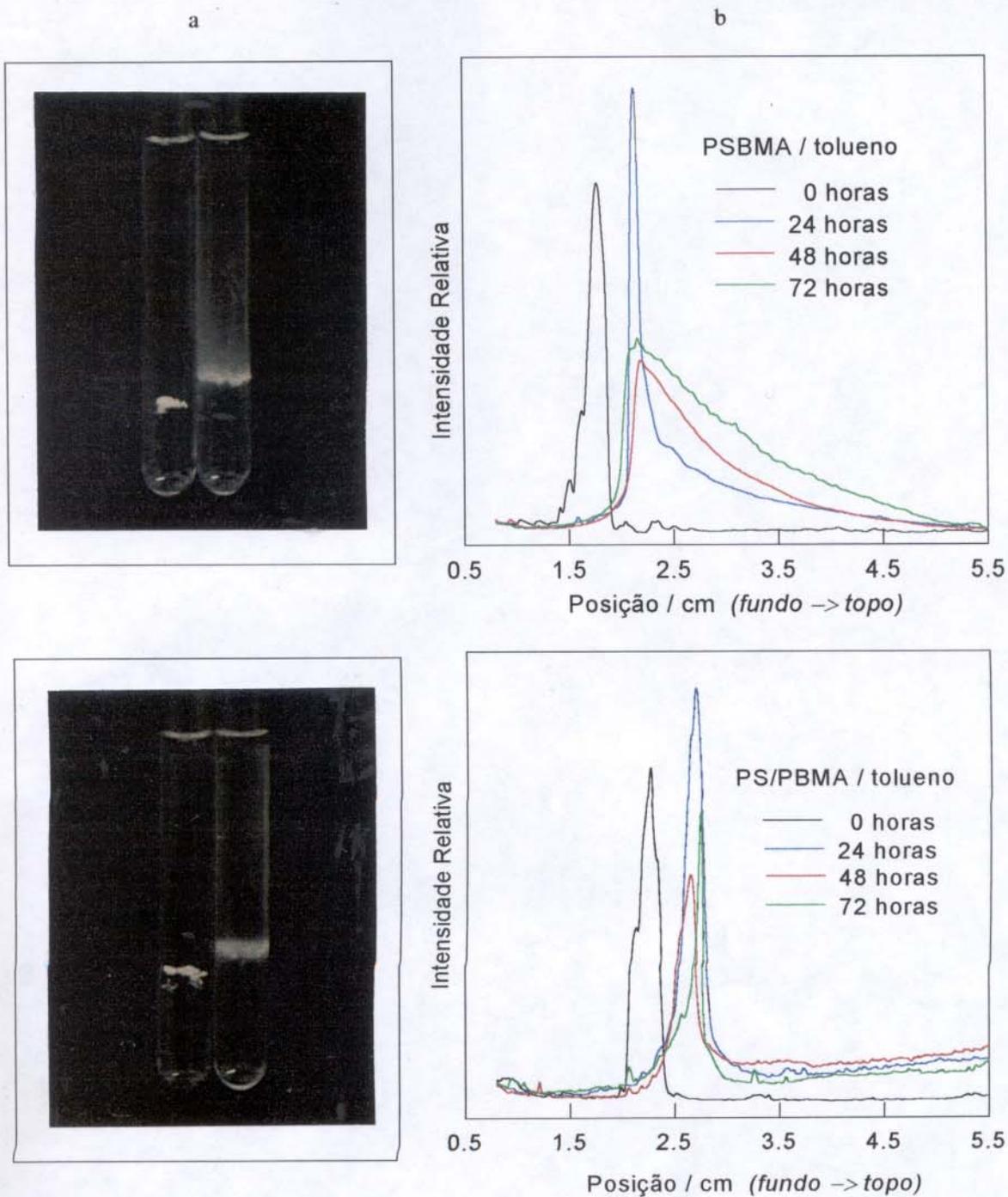


Figura 12. a- Fotografias de amostras de látex P(SBMA) e PS/PBMA que foram zonalmente centrifugadas em gradientes de densidade de sacarose, contendo 0,5 M de NaCl. Em cada fotografia, o tubo à direita contém látex exposto a tolueno por 24 horas e o tubo à esquerda contém látex não exposto a tolueno; b- Curvas de intensidade de espalhamento de luz em função da altura no gradiente de densidade. As amostras foram expostas a vapor de tolueno durante 0, 24, 48, e 72 horas.

3.1.2 *Influência de tolueno sobre a formação e o crescimento de agregados de partículas de látex PS/PBMA.*

A Figura 13 mostra imagens fotográficas de um tubo de ensaio contendo amostra de látex PS/PBMA em gradiente de densidade de Ficoll, contendo 0,25 M de NaCl (item 2.3.1.2). Cada fotografia corresponde a um tempo de centrifugação. Na fotografia referente a 50 minutos, a amostra de látex está fracionada em tres zonas com diferentes velocidades de sedimentação, indicando a existência populações de agregados que possuem dimensões diferentes. Isto, provavelmente, é devido ao comportamento heterogêneo das partículas com respeito ao intumescimento. Após 18 horas de centrifugação observa-se apenas a existência de agregados macroscópicos em equilíbrio isopícnico.

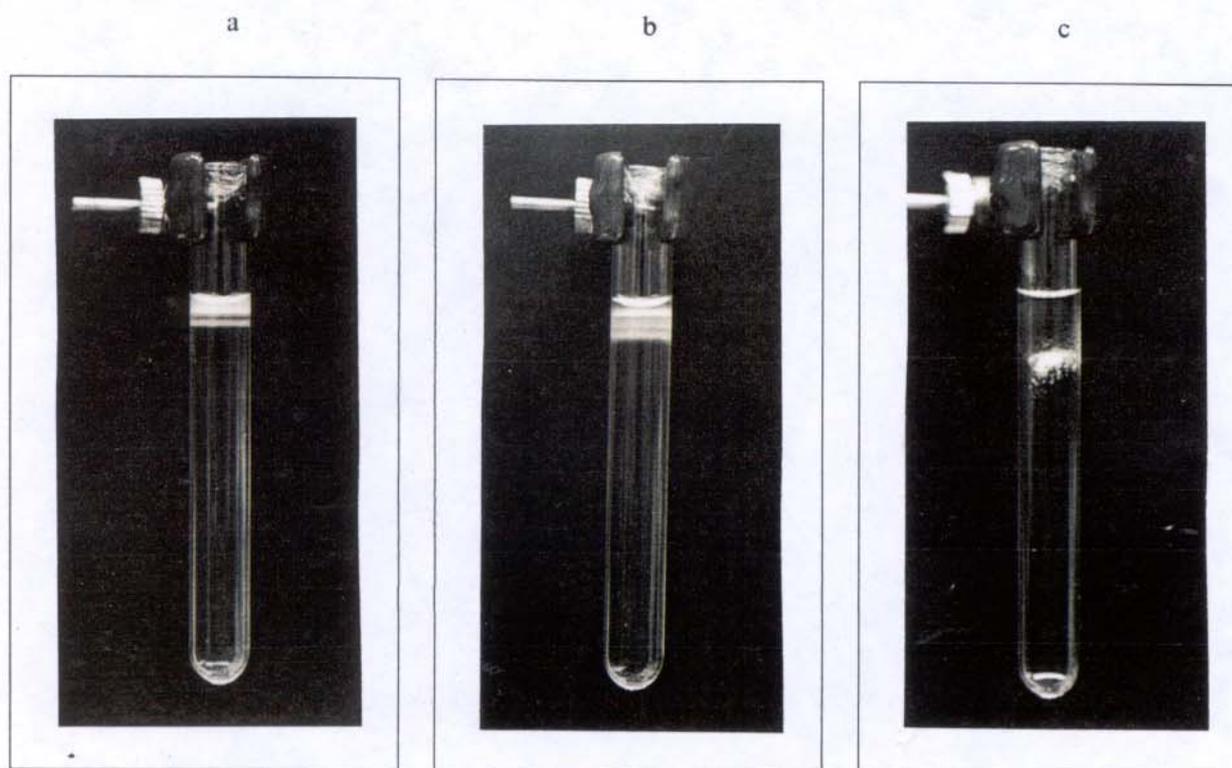


Figura 13. Fotografias de amostra do látex PS/PBMA após diferentes tempos de centrifugação a 3000 rpm e 25^o C; (a) 10 minutos, (b) 50 minutos e (c) 18 horas. A amostra de látex foi previamente exposta a vapor de tolueno por 24 horas, diluída em solução aquosa de NaCl 0,25 M e centrifugada em gradiente de densidade de Ficoll contendo 0,25 M de NaCl.

3.2 Cinética de coagulação

3.2.1 Influência do tempo de exposição a tolueno sobre a velocidade inicial de coagulação de látex P(SBMA) em 0,25 M de NaCl.

A Figura 14 mostra os resultados obtidos através do experimento descrito no item 2.3.2.1. Observa-se que o aumento de estabilidade do látex P(SBMA) é proporcional à quantidade de solvente incorporada pelas partículas. Observa-se que após 6 horas de exposição a tolueno a velocidade inicial de coagulação do látex P(SBMA) é bem menor que a inicial, chegando a diminuir por um fator de 10 após 20 horas de exposição a tolueno.

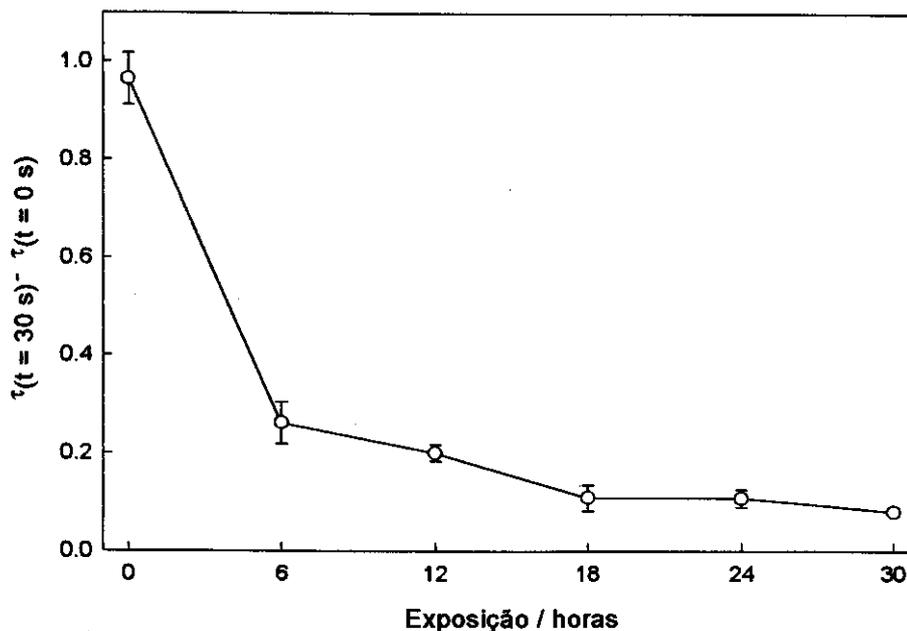


Figura 14. Influência do tempo de exposição a tolueno sobre a velocidade inicial de coagulação de látex P(SBMA), em 0,25 M de NaCl.

3.2.2 *Influência de tolueno e clorofórmio sobre a velocidade inicial de coagulação de látex P(SBMA), PS/PBMA, PBMA/PS e PS-M em diferentes concentrações de NaCl.*

A Figura 15 mostra taxas de variação da turbidez com o tempo, em função da concentração de NaCl em dispersões de látex, que foram obtidas por titulações turbidimétricas, conforme é descrito no item 2.3.2.2. Observa-se que a influência dos solventes sobre a taxa de coagulação dos látex varia muito com o látex e o solvente, o que sugere uma forte dependência da composição química e da morfologia das partículas de cada látex. A Tabela 10 resume observações qualitativas feitas na Figura 15.

Tabela 10. Diminuição da taxa de coagulação em função da concentração de NaCl em amostras de látex expostas a tolueno e clorofórmio

| látex | tolueno | clorofórmio |
|---------|-----------------|-----------------|
| PS/PBMA | acentuada | discreta |
| PBMA/PS | acentuada | acentuada |
| P(SBMA) | muito acentuada | muito acentuada |
| PS-M | não ocorre | muito acentuada |

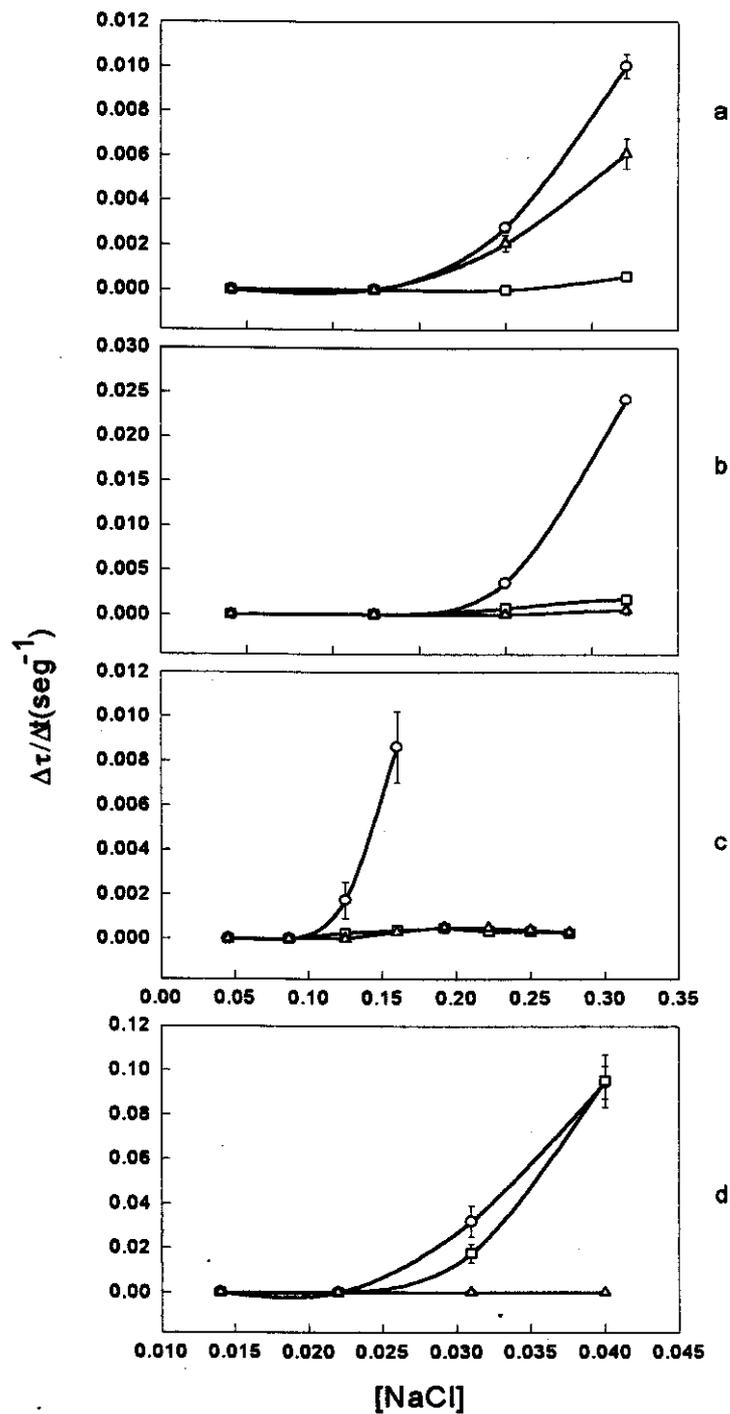


Figura 15. Taxa de variação da turbidez em função da concentração de sal. (a) PS/PBMA, (b) PBMA/PS, (c) P(SBMA) e (d) PS-M. Sobre as dispersões, contendo 0,1 ml de látex 2% em 2 ml de água, foram sequencialmente adicionados 0,1 ml de solução aquosa de NaCl. (a) e (b) foram tituladas com NaCl 2 M; (c) com NaCl 1 M; (d) com NaCl 0,25 M. (O) amostra não exposta; (□) amostra exposta a tolueno; (Δ) amostra exposta a clorofórmio.

3.2.3 Influência da temperatura sobre a velocidade inicial de coagulação de látex P(SBMA), em diferentes concentrações de NaCl

A Figura 16 mostra os resultados obtidos na titulação turbidimétrica de látex P(SBMA) em diferentes temperaturas (item 2.3.2.3). Observa-se que a estabilidade coloidal de látex P(SBMA) em 80 °C é maior que em 25 °C, quando NaCl é adicionado. Além disso, fica evidente que o efeito causado pelo aquecimento é reversível, pois a amostra que é aquecida a 80 °C por 24 horas antes de ser titulada a 25 °C apresenta velocidade de coagulação similar à da amostra que foi titulada a 25 °C sem sofrer aquecimento prévio.

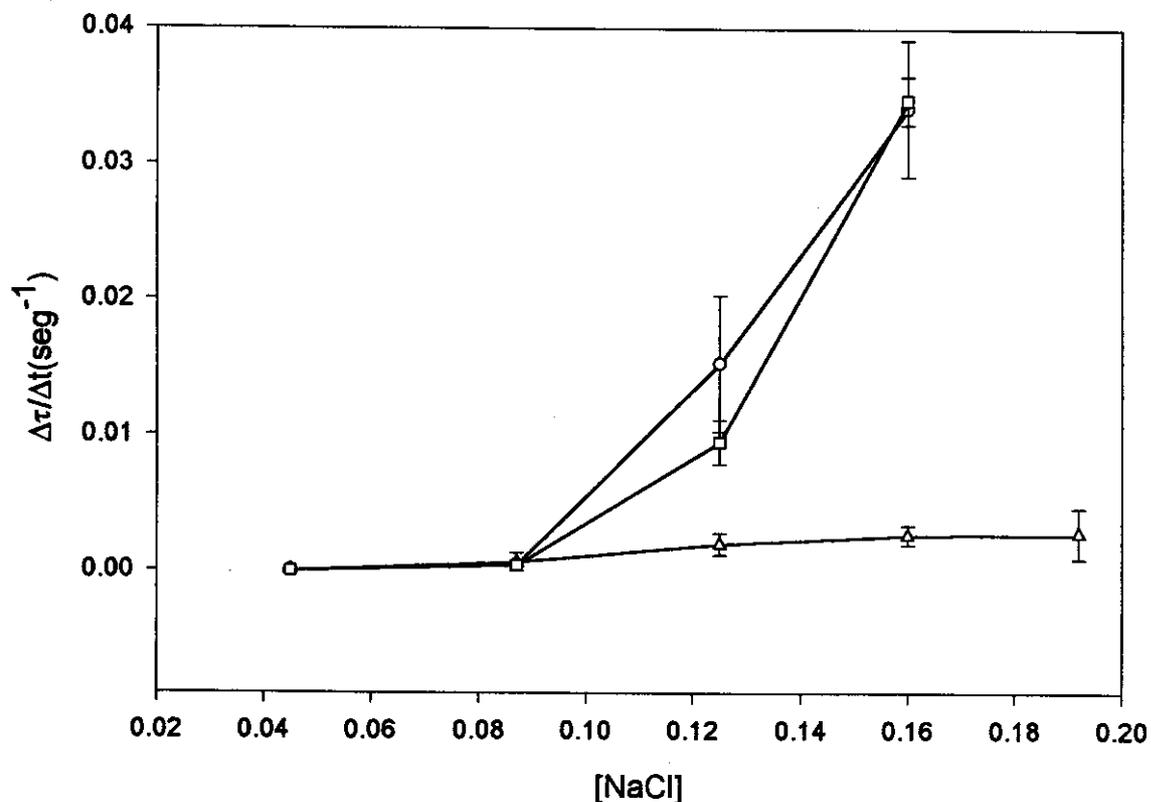


Figura 16. Taxa de variação da turbidez de amostras de látex P(SBMA) em função da concentração de NaCl. (O) $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; (□) $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, após aquecimento da amostra a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 horas; (Δ) $t = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.3 Estabilidade coloidal após tempos longos de exposição a sal

3.3.1 Influência de tolueno e clorofórmio sobre a estabilidade em tempo longo de amostras de látex P(SBMA), PS/PBMA, PBMA/PS e PS-M, submetidas a ensaios de titulação turbidimétrica

A Figura 17 mostra imagens de amostras dos látex P(SBMA), PS/PBMA e PS-M, que foram deixadas em repouso em tubos de centrifugação durante uma semana, após realizar os ensaios de titulação turbidimétrica.

Na fotografia referente ao látex P(SBMA), observa-se que as amostras expostas a tolueno e clorofórmio não apresentam material sedimentado, mas a amostra não tratada apresenta-se totalmente coagulada e sedimentada.

No caso do látex PS/PBMA, a amostra tratada com tolueno apresenta-se dispersa e a amostra tratada com clorofórmio está completamente coagulada e sedimentada. O sedimento da amostra tratada com clorofórmio é mais compacto que aquele da amostra não exposta aos solventes.

Dentre as amostras de látex PS-M, apenas aquela tratada com clorofórmio permanece sem coagular. As demais coagulam completamente.

A Figura 18 mostra fotografias de amostras dos látex PBMA/PS e PS-M, obtidas após 7 e 8 meses, respectivamente, da realização do ensaio de titulação turbidimétrica.

Observa-se que as amostras de PBMA/PS têm comportamento semelhante às do látex P(SBMA), nas quais as amostras expostas a tolueno e clorofórmio estão completamente dispersas, sem a ocorrência de sedimentos.

No caso do látex PS-M apenas a amostra exposta a clorofórmio manteve-se dispersa, havendo coagulação total da amostra pura e da amostra tratada com tolueno.

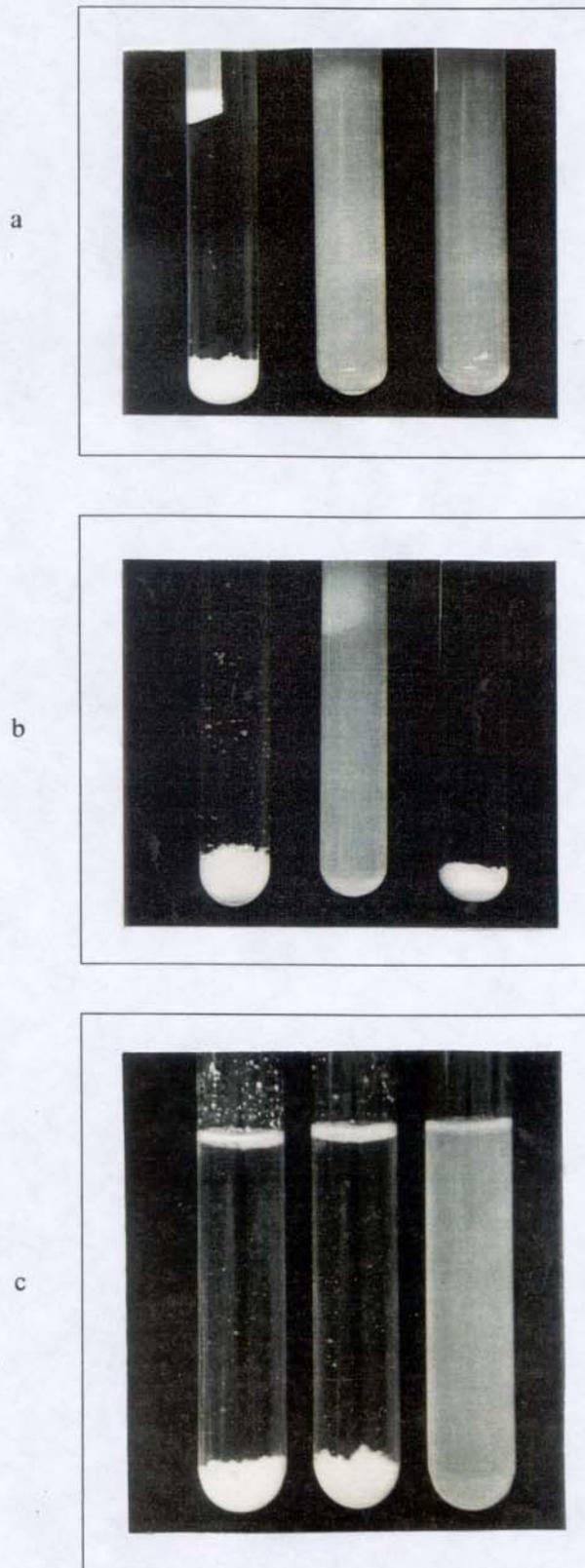


Figura 17. Amostras de látex coletadas após submetidas a ensaios de titulação turbidimétrica e fotografadas 1 semana depois; (a) P(SBMA), (b) PS/PBMA e (c) PS-M; *esquerda*- amostra não tratada; *centro*- amostra tratada com tolueno; *direita*- amostra tratada com clorofórmio.

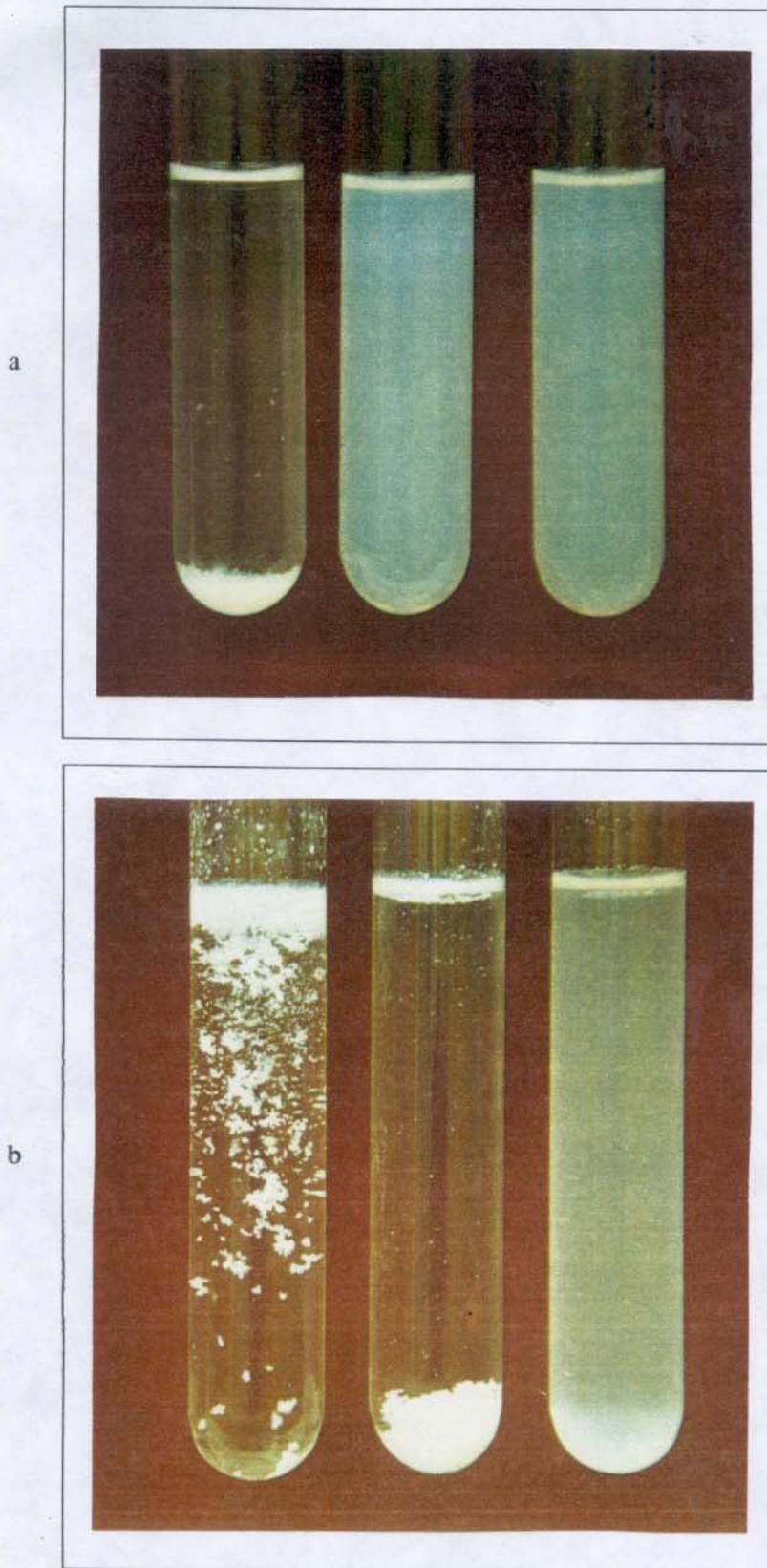


Figura 18. Fotografias de amostras de látex submetidas a ensaios de titulação turbidimétrica. (a) PBMA/PS, fotografia obtida 7 meses depois da titulação (b) PS-M, fotografia obtida após 8 meses; *esquerda*- amostra não tratada; *centro*- amostra tratada com tolueno; *direita*- amostra tratada com clorofórmio.

3.3.2 Influência da temperatura sobre a estabilidade em tempo longo de amostras de látex P(SBMA) submetidas a titulação turbidimétrica com NaCl em diferentes temperaturas

Na Figura 19 são exibidas imagens fotográficas das amostras do látex (PSBMA) que foram submetidas a ensaios de titulação turbidimétrica com NaCl, em diferentes temperaturas (item 2.3.2.3). Observa-se que as amostras tituladas a 80^o C permanecem dispersas, e a formação de sedimentos não é observada mesmo após 6 meses de permanência das partículas em meio contendo NaCl 0,19 M. A amostra previamente aquecida a 80^o C por 24 horas e depois titulada a 25^o C apresenta-se completamente coagulada. O mesmo acontece com a amostra que foi titulada a 25^o C, sem passar por tratamento térmico.

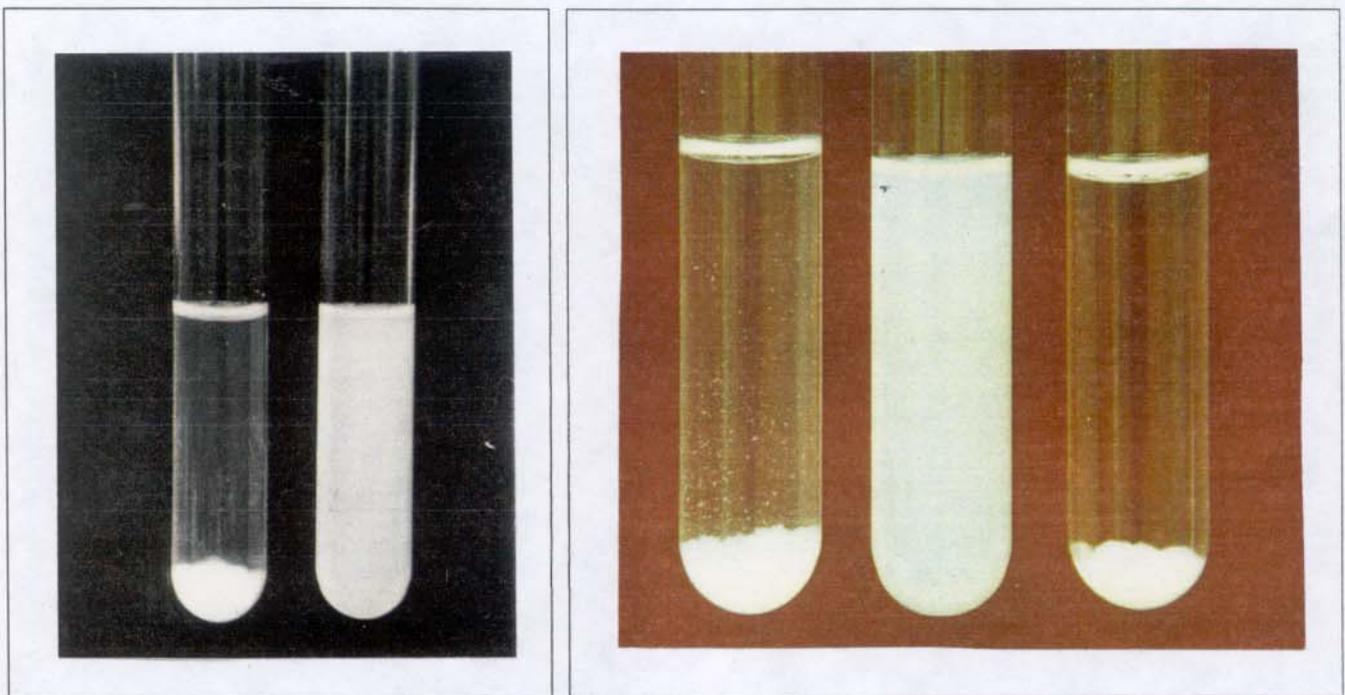


Figura 19. Amostras de látex P(SBMA) que foram fotografadas após (a) 1 semana e (b) 6 meses da realização do ensaio de titulação turbidimétrica com NaCl 1 M, variando a temperatura. (a): *esquerda*- amostra aquecida a 80^o C por 24 h e titulada a 25^o C; *direita*- amostra titulada a 80^o C. (b): *esquerda*- amostra titulada a 25^o C; *centro*- amostra titulada a 80^o C; *direita*- amostra aquecida a 80^o C por 24 h e titulada a 25^o C.

3.3.3 *Influência de tolueno e clorofórmio sobre a estabilidade em tempo longo de látex PS-M, PS-HEMA, PS-THS, PS-11, PS-LEV, PS-AAM, P(SBMA), PS/PBMA e PBMA/PS, em 0,32 M de NaCl*

A Tabela 11 mostra os valores de turbidez do sobrenadante de dispersões de amostras de látex, que foram medidos após 24 e 48 horas da adição de NaCl, assim como a altura dos sedimentos formados e ainda fornece características dos agregados (experimento descrito no item 2.3.3.3).

A Tabela 12 foi construída a partir dos dados da Tabela 11. Nela são resumidas observações a respeito da influência de tolueno, clorofórmio e NaCl sobre a turbidez das amostras. As comparações foram feitas usando como controle as amostras sem solvente e sem sal. É interessante notar que as dispersões dos látex homopoliméricos de poliestireno, com exceção do látex PS-11, sofrem diminuição de turbidez quando são expostas a clorofórmio.

A Figura 20 mostra as imagens das amostras de látex que foram submetidas aos ensaios de estabilidade coloidal em tempo longo (item 2.3.3.3). As imagens foram obtidas 72 horas após a adição de NaCl, em concentração 0,32 M.

Através das imagens mostradas na Figura 20 observa-se que: **PS-M-** todas amostras coagulam, sendo que o sedimento da amostra exposta a clorofórmio é muito mais compacto que os demais; **PS/HEMA-** todas as amostras coagulam, e os sedimentos formados são bastante compactos; **PS-THS-** não são observados sedimentos e a amostra tratada com clorofórmio é menos turva; **PS-11-** não são observados sedimentos e todas as amostras apresentam a mesma turbidez; **PS-LEV-** apenas a amostra não exposta aos solventes coagula pela adição de NaCl e o sedimento formado é bastante compacto; **PS/AAM-** nenhuma das amostras coagula e visualmente não se observa alteração de turbidez; **P(SBMA)-** apenas as amostras expostas ao solventes não coagulam, mas apresentam aumento de turbidez; **PS/PBMA-** observa-se formação de sedimento em todas as amostras que contém sal, sendo que naquelas expostas aos solventes a coagulação é parcial, já que e os sobrenadantes são mais turvos; **PBMA/PS-** apenas as amostras expostas ao solventes não coagulam, mas apresentam aumento de turbidez.

Tabela 11. Turbidez dos sobrenadantes, altura de sedimento e aspecto dos agregados formados

| látex | solvente | Turbidez do sobrenadante ($\lambda = 600$ nm) | | | | | | | | altura do sedimento (cm) | | aspecto do agregado |
|---------|-------------|--|----------|----------|----------|---------------|----------|----------|----------|--------------------------|-----|---------------------|
| | | [NaCl] = 0 | | | | [NaCl] = 0.32 | | | | [NaCl] = 0.32 | | |
| | | 24 horas | 48 horas | 24 horas | 48 horas | 24 horas | 48 horas | 48 horas | 72 horas | | | |
| PS-M | controle | 0.17 | 0.17 | 0.17 | 0.17 | 0.01 | 0.02 | 0.00 | 0.01 | 1.8 | 2.0 | volumoso |
| | tolueno | 0.22 | 0.22 | 0.20 | 0.20 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 1.7 | 2.0 | volumoso |
| | clorofórmio | 0.13 | 0.08 | 0.01 | 0.08 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.5 | 0.7 | compacto |
| PS/HEMA | controle | 2.89 | 2.76 | 2.93 | 2.89 | 0.07 | 0.08 | 0.27 | 0.27 | 0.4 | 0.4 | compacto |
| | tolueno | 3.25 | 3.07 | 3.30 | 3.32 | 0.07 | 0.04 | 0.20 | 0.21 | 0.4 | 0.4 | compacto |
| | clorofórmio | 2.93 | 2.88 | 3.02 | 2.98 | 0.07 | 0.07 | 0.16 | 0.14 | 0.3 | 0.3 | compacto |
| PS-THS | controle | 1.22 | 1.19 | 1.21 | 1.20 | 1.15 | 1.14 | 1.18 | 1.17 | nenhum | | |
| | tolueno | 1.48 | 1.43 | 1.49 | 1.40 | 1.51 | 1.56 | 1.47 | 1.50 | nenhum | | |
| | clorofórmio | 0.86 | 0.84 | 0.85 | 0.88 | 0.75 | 0.76 | 0.77 | 0.76 | nenhum | | |
| PS-11 | controle | 0.11 | 0.11 | 0.11 | 0.11 | 0.10 | 0.10 | 0.11 | 0.12 | nenhum | | |
| | tolueno | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.11 | nenhum | | |
| | clorofórmio | 0.13 | 0.13 | 0.14 | 0.14 | 0.13 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | nenhum | | |
| PS-LEV | controle | 2.41 | 2.05 | 2.20 | 2.40 | 0.07 | 0.03 | 0.11 | 0.13 | 0.5 | 0.5 | compacto |
| | tolueno | 2.57 | 2.46 | 2.50 | 2.50 | 2.42 | 2.37 | 2.18 | 2.09 | nenhum | | |
| | clorofórmio | 1.84 | 1.85 | 2.05 | 1.99 | 1.60 | 1.55 | 1.43 | 1.33 | nenhum | | |
| PS/AAM | controle | 2.40 | 2.70 | 2.59 | 2.69 | 2.25 | 2.38 | 2.22 | 2.20 | nenhum | | |
| | tolueno | 2.31 | 2.66 | 2.71 | 2.71 | 2.41 | 2.68 | 2.20 | 2.46 | nenhum | | |
| | clorofórmio | 2.20 | 1.66 | 2.55 | 2.33 | 1.95 | 1.96 | 1.99 | 1.98 | nenhum | | |
| P[SBMA] | controle | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.7 | 0.6 | volumoso |
| | tolueno | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.09 | 0.06 | 0.08 | 0.06 | nenhum | | |
| | clorofórmio | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.14 | 0.27 | 0.16 | nenhum | | |
| PS/PBMA | controle | 0.03 | 0.03 | 0.04 | 0.04 | 0.08 | 0.00 | 0.11 | 0.03 | 0.6 | 0.5 | volumoso |
| | tolueno | 0.03 | 0.03 | 0.04 | 0.04 | 0.40 | 0.28 | 0.45 | 0.30 | 0.5 | 0.4 | volumoso |
| | clorofórmio | 0.02 | 0.02 | 0.04 | 0.04 | 0.16 | 0.21 | 0.33 | 0.38 | 0.4 | 0.3 | volumoso |
| PBMA/PS | controle | 0.02 | 0.02 | 0.04 | 0.04 | 0.00 | 0.04 | 0.03 | 0.09 | 0.6 | 0.5 | volumoso |
| | tolueno | 0.02 | 0.02 | 0.04 | 0.04 | 0.17 | 0.16 | 0.18 | 0.17 | nenhum | | |
| | clorofórmio | 0.02 | 0.02 | 0.04 | 0.04 | 0.13 | 0.25 | 0.16 | 0.31 | nenhum | | |

Tabela 12. Observações sobre a influência de tolueno, clorofórmio e NaCl sobre a turbidez dos sobrenadantes

| látex | solvente | [NaCl] = 0 | | [NaCl] = 0,32 | |
|---------|-------------|------------|----------|---------------|----------|
| | | 24 horas | 48 horas | 24 horas | 48 horas |
| PS-M | nenhum | controle | = | → zero | → zero |
| | tolueno | + | + | → zero | → zero |
| | clorofórmio | - | - | → zero | → zero |
| PS/HEMA | nenhum | controle | = | → zero | → zero |
| | tolueno | + | + | → zero | → zero |
| | clorofórmio | = | = | → zero | → zero |
| PS-THS | nenhum | controle | = | = | - |
| | tolueno | + | + | + | + |
| | clorofórmio | -- | -- | -- | -- |
| PS-11 | nenhum | controle | = | = | = |
| | tolueno | = | = | = | = |
| | clorofórmio | = | = | = | = |
| PS-LEV | nenhum | controle | = | → zero | → zero |
| | tolueno | + | + | = | = |
| | clorofórmio | -- | -- | -- | -- |
| PS/AAM | nenhum | controle | = | - | - |
| | tolueno | = | = | = | = |
| | clorofórmio | = | = | - | - |
| P[SBMA] | nenhum | controle | = | → zero | → zero |
| | tolueno | = | = | + | + |
| | clorofórmio | = | = | ++ | ++ |
| PS/PBMA | nenhum | controle | + | → zero | → zero |
| | tolueno | = | + | + | + |
| | clorofórmio | - | + | + | + |
| PBMA/PS | nenhum | controle | + | → zero | → zero |
| | tolueno | = | + | ++ | ++ |
| | clorofórmio | = | + | ++ | ++ |

(+) aumenta; (-) diminui; (=) não altera; (→zero) coagulação total.

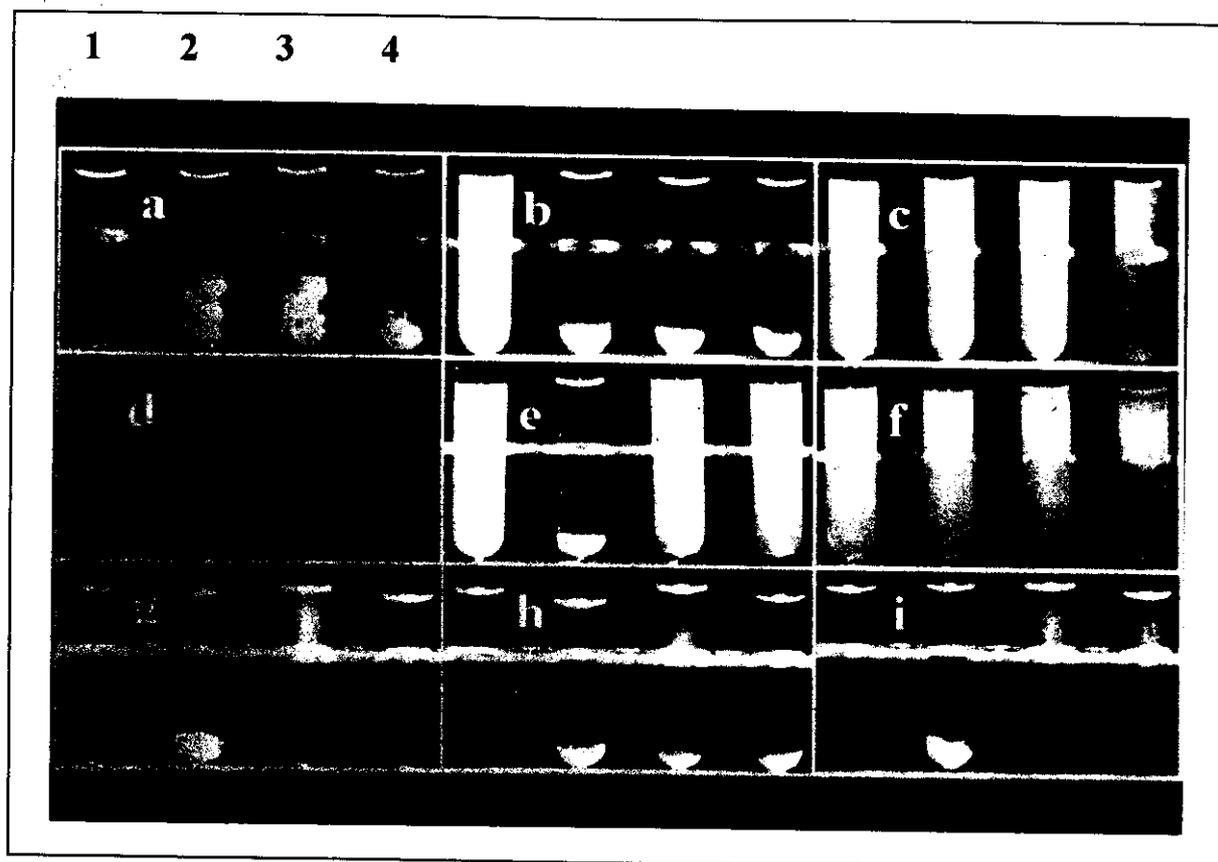


Figura 20. Amostras de látex submetidas ao ensaio de verificação da estabilidade coloidal em tempo longo. (a)PS-M, (b)PS-HEMA,(c) PS-THS, (d)PS-11, (e)PS-LEV, (f)PS-AAM, (g)P(SBMA), (h)PS/PBMA e (i)PBMA/PS. Em cada foto, os tubos estão arranjados na seguinte ordem: -1 apenas látex (controle); -2 látex e NaCl; -3 látex, tolueno e NaCl; -4 látex, clorofórmio e NaCl.

3.4 Determinações de tamanhos de partículas

3.4.1 Influência da sorção de tolueno e clorofórmio sobre o diâmetro efetivo médio de partículas de látex P(SBMA), PS/PBMA, PBMA/PS, PS/HEMA e PS-M.

Os diâmetros efetivos de partículas, antes e após a sorção de tolueno e clorofórmio em amostras dos látex P(SBMA), PS/PBMA, PBMA/PS, PS-HEMA e PS-M (item 2.3.4.3) estão mostrados na Tabela 13. Efeito de tolueno e clorofórmio sobre o diâmetro efetivo médio das partículas. Observa-se aumentos discretos de diâmetro de partícula, que vão de 5 a 10 %. No caso do látex P(SBMA), o intumescimento com tolueno ou clorofórmio causa uma branda diminuição do tamanho das partículas, de aproximadamente 5%. O látex PS-M, apenas quando exposto a clorofórmio, apresenta diâmetro médio de partícula aproximadamente igual ao dobro do inicial.

Tabela 13. Efeito de tolueno e clorofórmio sobre o diâmetro efetivo médio das partículas.

| | P(SBMA) | Diâmetro efetivo / nm | | | PS-THS |
|--------------|------------|-----------------------|------------|--------------|-------------|
| | | PS/PBMA | PBMA/PS | PS-M | |
| sem solvente | 75,7 | 73,8 | 63,5 | 106,2 | 262,9 |
| | 76,5 | 75,1 | 63,1 | 109,6 | 267,2 |
| | 76,0 | 73,7 | 65,5 | 110,8 | 268,7 |
| <i>média</i> | 76,1 ± 0,5 | 74,2 ± 0,9 | 64,0 ± 1,3 | 108,9 ± 2,4 | 266,3 ± 3,0 |
| tolueno | 73,4 | 81,4 | 73,3 | 117,8 | 274,8 |
| | 71,0 | 81,8 | 70,1 | 114,3 | 278,1 |
| | 71,2 | 79,6 | 72,0 | 115,5 | 276,9 |
| <i>média</i> | 71,9 ± 1,3 | 80,9 ± 1,6 | 71,8 ± 1,6 | 115,9 ± 1,8 | 276,6 ± 1,7 |
| clorofórmio | 73,0 | 79,8 | 74,8 | 236,4 | 294,4 |
| | 73,0 | 78,8 | 75,6 | 212,5 | 282,4 |
| | 73,1 | 79,3 | 77,1 | 225,4 | 285,8 |
| <i>média</i> | 73,0 ± 0,1 | 79,3 ± 1,1 | 75,8 ± 1,2 | 224,8 ± 12,0 | 287,5 ± 6,2 |

3.4.2 Influência de tolueno e clorofórmio sobre o crescimento de agregados de partículas de amostras de látex PBMA/PS submetidas à titulação turbidimétrica com NaCl.

A Tabela 14 apresenta os diâmetros médios de partículas contidas em amostras de látex PBMA/PS que submetidas a ensaios de titulação turbidimétrica após exposição por 48 horas a vapores de tolueno e clorofórmio (item 2.3.2.2). Os diâmetros foram determinados 7 meses após a titulação turbidimétrica de amostras previamente expostas por 48 horas (item 2.3.4.1).

Observa-se que os diâmetros médios obtidos correspondem a apenas o dobro do diâmetro inicial das partículas, que é de aproximadamente 70 nm. Disso se pode concluir que as partículas de látex agregam, mas o fazem de forma limitada.

Tabela 14. Diâmetro efetivo de partículas de látex PBMA/PS após permanência por 7 meses em 0,32 M de NaCl

| Látex PBMA/PS | Amostra com tolueno | Amostra com clorofórmio |
|-----------------------|---------------------|-------------------------|
| diâmetro efetivo / nm | 143,3 | 137,0 |
| | 143,6 | 138,0 |
| | 143,2 | 137,0 |
| <i>média</i> | 143,4 ± 0,2 | 137,3 ± 0,6 |

3.4.3 *Influência da temperatura sobre o crescimento de agregados de partículas em amostras de látex P(SBMA), submetidas à titulação turbidimétrica com NaCl.*

Ao medir o diâmetro efetivo de partículas de amostras de látex P(SBMA) submetidas a titulação turbidimétrica na temperatura de 80 °C (item 2.3.2.3), observa-se que a adição de sal à dispersão nesta temperatura não provoca coagulação, confirmando o que é mostrado pelas fotografias da Figura 19. Após 8 meses da adição do sal, o diâmetro efetivo de partícula encontrado é inferior a 3 vezes o diâmetro das partículas individuais (Tabela 15), indicando que a dispersão possui agregados pequenos juntamente com uma população ainda considerável de partículas na forma de singletes.

Tabela 15. Diâmetro efetivo de partículas de látex P(SBMA). Amostra submetida a titulação turbidimétrica com NaCl 1 M, na temperatura de 80 °C.

| diâmetro efetivo / nm |
|------------------------|
| 194,0 |
| 197,6 |
| 196,7 |
| <i>média</i> 196,1 ± 2 |

3.5 *Determinações de potencial zeta*

3.5.1 *Influência da sorção de tolueno e clorofórmio sobre o potencial zeta de partículas de látex P(SBMA).*

Os resultados apresentados na Tabela 16 mostram que o intumescimento das partículas com tolueno ou clorofórmio praticamente não altera o potencial zeta das partículas de látex P(SBMA). Os potenciais zeta obtidos com KCl 1 mM são semelhantes àqueles obtidos diluindo as amostras com água deionizada. É conveniente executar medidas de mobilidade eletrofética sob pequena concentração de um eletrólito, para aumentar a condutividade elétrica do meio de dispersão, submetendo as partículas a um campo elétrico uniforme(9).

Tabela 16. Potencial zeta de amostras de látex P(SBMA), antes e após serem expostas a tolueno e clorofórmio

| | sem solvente | | tolueno, 48 h | | clorofórmio, 48 h | |
|--------------|------------------|------------|------------------|---------|-------------------|------------|
| | H ₂ O | KCl 1mM | H ₂ O | KCl 1mM | H ₂ O | KCl 1mM |
| ζ / mV | -48,2 | -41,5 | -28,7 | | -38,0 | -35,1 |
| | -50,9 | -39,7 | -44,8 | | -32,9 | -33,5 |
| | -34,8 | -45,6 | -39,9 | | -22,8 | -32,2 |
| | -34,0 | -38,8 | -49,3 | | -34,8 | -45,8 |
| | -51,6 | -42,6 | -50,8 | | -36,6 | -37,9 |
| | -45,2 | -39,7 | -37,4 | | -35,6 | -26,1 |
| | -49,8 | -25,1 | -50,2 | | -27,1 | -34,9 |
| | -32,6 | -45,8 | -48,1 | | -29,7 | -21,5 |
| | -20,4 | 34,7 | -40,7 | | -40,7 | -35,7 |
| | -34,9 | -35,1 | -33,0 | | -34,6 | -28,2 |
| <i>média</i> | -40,2 ±10,4 | -38,9 ±6,1 | -42,3 ±7,7 | | -33,3 ±5,4 | -33,1 ±6,7 |

4 DISCUSSÃO

4.1 Características do fenômeno observado

Primeiramente, através da centrifugação em gradientes de densidade de amostras de látex P(SBMA) e PS/PBMA expostas a tolueno, observa-se que o aumento de estabilidade está relacionado ao intumescimento das partículas com o solvente, pois a fração de partículas que se mantém dispersa possui uma densidade média menor.

O declínio da velocidade inicial de coagulação de látex P(SBMA) em função do tempo de exposição a tolueno indica que intensidade do efeito de estabilização aumenta com a quantidade de solvente que as partículas incorporam.

É pouco provável que o aumento de estabilidade seja decorrente de alterações das propriedades do meio de dispersão, pois nos ensaios de cinética de coagulação, no minuto antecedente à adição do sal, as alíquotas de látex foram diluídas com água deionizada, usando fatores de diluição iguais ou superiores a 20. Houve portanto um tempo muito curto para que moléculas dos solventes, alojadas nas partículas, pudessem difundir para o meio aquoso.

A influência diferenciada que tolueno e clorofórmio exercem sobre os látex P(SBMA), PS/PBMA, PBMA/PS, PS-M, PS-LEV e PS-HEMA indica que a composição química e a distribuição dos sítios poliméricos das partículas determinam a intensidade do fenômeno.

4.2 Prováveis causas do aumento de estabilidade

4.2.1 Influência dos solventes sobre as forças atrativas e repulsivas

Moléculas como tolueno e clorofórmio não possuem propriedades que as tornem capazes de conferir estabilidade coloidal a partículas poliméricas dispersas em meio aquoso, seja por repulsão eletrostática ou estérica. São moléculas pequenas, apolares, e não ionizam dentro das condições experimentais utilizadas. Entretanto, o intumescimento deve acarretar alguma modificação nas partículas que é capaz de inibir a formação de agregados quando a força iônica do meio é elevada através da adição de NaCl.

A principal consequência da elevação da força iônica é a compressão da dupla camada elétrica, permitindo que duas partículas se aproximem a ponto das forças atrativas superarem as repulsivas. Por isso, na tentativa de explicar a razão do aumento de estabilidade, considerou-se inicialmente, como prováveis modificações causadas pelo intumescimento, aquelas que podem influir nas forças de atração e repulsão entre as partículas, tais como a alteração da composição química, o aumento do tamanho das partículas, a elevação da densidade de cargas elétricas superficiais e a alteração da morfologia de superfície.

4.2.1.1 *Alteração da composição química das partículas*

A inclusão de tolueno e clorofórmio nas partículas de látex não deve causar uma alteração significativa da constante de Hamaker, diminuindo a força de atração entre as partículas. A polarizabilidade de moléculas de benzeno e de clorofórmio são aproximadamente 10×10^{-30} e $8 \times 10^{-30} \text{ m}^3$, respectivamente. A molécula de benzeno é similar às moléculas de estireno e tolueno, de forma que o intumescimento não deve causar grande variação da polarizabilidade das partículas, que afeta a constante de Hamaker, segundo a equação 3. Segundo esta mesma equação, um outro fator que altera a constante de Hamaker é a quantidade de átomos por unidade de volume que existe no material. Entretanto, para materiais que se encontram na fase condensada, esse fator só é importante para metais bastante densos(5).

Substituindo os dados da Tabela 1 na equação 2, que constam no item 1.3.1, a constante de Hamaker para uma partícula de poliestireno dispersa em água seria aproximadamente $A = \left(\sqrt{0,5 \times 10^{-19}} - \sqrt{1,5 \times 10^{-19}} \right)^2 \cong 0,3 \times 10^{-19} \text{ J}$, sendo que a sorção de tolueno ou clorofórmio não deve alterar significativamente esse valor.

4.2.1.2 *Aumento do tamanho das partículas*

A teoria DLVO prediz que para sistemas monodispersos, contendo partículas esféricas e com potencial de superfície constante, a estabilidade coloidal aumenta com o tamanho das partículas. Entretanto, esta afirmação teórica não é confirmada experimentalmente.

Otewill(14) estudou a influência do tamanho de partícula sobre a estabilidade coloidal de látex monodispersos de poliestireno, contendo partículas esféricas, de diâmetro na faixa de 60 a 420 nm. O autor observou a estabilidade coloidal não é

refração das partículas para um valor intermediário entre 1,59 e 1,44, reduzindo a turbidez da dispersão.

No caso do látex P(SBMA), que é fortemente estabilizado por tolueno e clorofórmio, o diâmetro médio das partículas sofreu um pequeno decréscimo, e este fato contraria a hipótese de que o aumento de estabilidade seja devido à elevação do tamanho das partículas pelo intumescimento. O decréscimo do diâmetro efetivo das partículas de látex P(SBMA) pode ser devido ao alisamento da superfície das partículas, talvez proporcionado pela maior mobilidade do polímero intumescido.

4.2.1.3 *Aumento de densidade de carga elétrica superficial*

O material polimérico que forma as partículas deve torna-se mais plástico quando absorve moléculas de um líquido no qual é solúvel, e isto aumenta a mobilidade das cadeias poliméricas. Em decorrência do aumento de mobilidade, extremidades de cadeias aprisionadas junto à superfície, contendo íons covalentemente ligados, poderiam difundir espontaneamente para a interface partícula/água, aumentando a densidade de cargas elétricas na superfície e conseqüentemente a estabilidade das partículas.

Por exemplo, em partículas do látex P(SBMA), o intumescimento com tolueno e clorofórmio poderia causar o afloramento de extremidades de cadeias contendo grupos $-SO_4^-$, provenientes do persulfato de sódio que foi usado como iniciador de polimerização. No caso desse látex, para corresponder à elevada intensidade do efeito de estabilização, uma modificação significativa do potencial zeta das partículas deveria ser observada. Entretanto, conforme pode ser visto na Tabela 16, o potencial zeta das partículas desse látex permanece praticamente constante após exposição por 48 horas a vapor de tolueno ou clorofórmio, e isto invalida a hipótese de que o aumento de estabilidade seja causado por aumento da densidade de cargas elétricas na superfície das partículas.

4.2.1.4 *Modificação da morfologia de superfície*

Dependendo da composição química e do método empregado na síntese, a superfície de partículas de látex podem exibir diferentes morfologias, que podem influir na estabilidade coloidal do sistema. Vários trabalhos(51,52,53) fazem menção à ocorrência de superfícies rugosas, dotadas de cabelos (hairs). A causa mais provável de tal morfologia seria a projeção de cadeias poliméricas em direção à fase aquosa, para minimizar a repulsão entre os íons contidos em suas extremidades e co-íons adsorvidos

na superfície da partícula. Seeberg e Berg(51) mostraram que a presença de cabelos nas partículas pode ser identificada por medidas do diâmetro efetivo das partículas em função da concentração de eletrólito na dispersão. O eletrólito, em baixa concentração, causa a retração dos cabelos (que contém extremidades carregadas) em direção à superfície da partícula. Dessa forma, a concentração de íons na proximidade da superfície da partícula, e conseqüentemente a mobilidade eletroforética aumentam, enquanto o diâmetro efetivo diminui.

Supondo que o intumescimento das partículas de látex seja capaz de introduzir rugosidades ou cabelos nas partículas de látex, o diâmetro efetivo das partículas, assim como o potencial zeta deveriam sofrer alterações mensuráveis. Porém, no caso do látex P(SBMA), devido ao tratamento com tolueno ou clorofórmio, o diâmetro efetivo das partículas, ao contrário do esperado, sofre pequena diminuição, e o potencial zeta permanece inalterado. Então, uma vez que esse látex é intensamente estabilizado por tolueno e também por clorofórmio, acredita-se que o aumento de estabilidade não seja causado por aumento da repulsão estérica ou eletrostérica, devido a alterações da morfologia superficial das partículas.

4.3 Estabilização por aumento de plasticidade

4.3.1 Alteração do número de Débora do sistema

Uma vez que os resultados obtidos indicam que o aumento de estabilidade dos látex não decorre de alterações nas forças de atração e repulsão entre as partículas intumescidas, acredita-se que o intumescimento prejudica a aderência entre as partículas, de forma que a maior parte das colisões não resulta em coagulação.

A baixa eficiência das colisões pode ser devida à elevada plasticidade que as partículas passam a apresentar, em decorrência do intumescimento. O aumento de plasticidade altera o número de Débora do sistema, pois diminui o tempo característico de relaxação do polímero. Dessa forma, pode ser que a quantidade de energia cinética dissipada na colisão entre duas partículas seja muito pequena, evitando assim um processo de adesão irreversível entre as partículas.

A adesão entre duas partículas poliméricas dispersas em meio aquoso, quando a tensão interfacial é positiva, é sempre um processo espontâneo, e por tanto é irreversível. A adesão entre as partículas reduz a energia interfacial do sistema.

Entretanto, para ocorrer a adesão entre duas partículas, mesmo que não haja repulsão entre elas, é necessária uma quantidade de energia para promover o escoamento e o entrelaçamento entre as cadeias poliméricas localizadas na região de contato entre as partículas. A energia necessária para o escoamento das cadeias provém da colisão entre as partículas, na qual grande parte da energia cinética é dissipada na forma de calor. Por isso, a quantidade de energia necessária para separar duas partículas aderidas é maior que o decréscimo de energia livre inerente ao processo de adesão, caracterizando assim a irreversibilidade do processo(54).

Entretanto, no choque entre duas partículas de elevada plasticidade, é possível que grande parte da energia cinética de colisão seja dissipada na deformação das partículas, e não no escoamento e entrelaçamento das cadeias poliméricas situadas na região de contato. Nesse caso, a quantidade de energia dissipada que efetivamente contribui para o processo de adesão pode ser muito pequena, e portanto a quantidade adicional de energia necessária para reverter o processo também será pequena, podendo até ser fornecida pela agitação térmica do sistema.

O fato do látex P(SBMA) ser mais estável à coagulação por adição de NaCl em uma temperatura superior à T_g do copolímero fortalece a hipótese de que a plasticidade das partículas pode determinar a eficiência das colisões para a coagulação. Por outro lado, ainda não se pode afirmar que o aumento de estabilidade por aquecimento e por intumescimento seguem mecanismos semelhantes. Isto porque, se esse látex não coagula em razão do aumento de plasticidade que é causado pelo aquecimento, o retorno da temperatura a um patamar inferior à T_g do copolímero deveria provocar a coagulação imediata das partículas, e isto não ocorre(Figura 19).

Também foi constatado que a estabilidade dos látex P(SBMA), PS/PBMA PBMA/PS, que possuem a mesma composição química, é diferentemente influenciada por tolueno e clorofórmio. Provavelmente os sítios homopoliméricos diferentemente distribuídos nos látex PS/PBMA e PBMA/PS sofrem diferentes graus de plasticização, dando origem aos diferentes comportamentos observados. A região interna das partículas de látex PS/PBMA é formada por poliestireno, que possui $T_g \cong 100^\circ\text{C}$. Provavelmente,

em razão da maior rigidez interna, essas partículas sofrem um aumento de plasticidade heterogêneo, que influi na velocidade de deformação da partícula no momento da colisão.

4.3.2 *Influência da composição superficial sobre a intensidade do aumento de estabilidade*

Ao que parece, o grau de interação entre o solvente e a camada superficial das partículas também influi na intensidade do efeito de estabilização. Nota-se que quando o polímero presente na superfície é pouco solúvel no solvente, o intensidade do efeito diminui. Por exemplo, seguindo a ordem de látex copoliméricos P(SBMA), PS/PBMA, e PS/HEMA, o efeito de estabilização decresce, sendo inexistente no último látex, que contém a superfície muito hidrofílica, na qual predominam sítios homopoliméricos de poli 2-hidroxietil metacrilato.

É razoável pensar que, quando o solvente é solúvel no polímero que constitui a superfície da partícula, o aumento de plasticidade pelo intumescimento é mais intenso, de forma que o escoamento de cadeias no momento da colisão entre duas partículas é menos viscoso e portanto menos dissipativo.

Talvez a presença de moléculas surfactantes na superfície de uma partícula influa sobre a interação entre o solvente e o polímero, justificando assim os diferentes comportamentos observados para os látex homopoliméricos PS-M, PS-THS e PS-LEV. Nesse caso, devem também ser consideradas as evidências experimentais(24,26) de que a composição da superfície de uma partícula influi no grau de intumescimento. Partículas estabilizadas por um surfactante possuem menor tensão interfacial com o meio aquoso e assim podem incorporar um volume maior de solvente, adquirindo maior plasticidade. Uma análise mais detalhada da influência do surfactante requer a realização de experimentos adicionais, pois a concentração de surfactante nas partículas de látex PS-LEV e PS-M é desconhecida, e as amostras desses látex foram intensivamente dialisadas antes da realização dos experimentos, sendo que o processo de diálise reduz a concentração de surfactante(1).

Quanto aos látex PS-THS, PS-11 e PS/AAM, dentro faixa de concentração de NaCl utilizada nos experimentos, não ocorreu coagulação (em tempo curto ou longo) das amostras isentas de solvente e também das amostras intumescidas, de forma que não foi

possível fazer observações quanto à influência dos solventes sobre a estabilidade desses látex.

4.4 *Influência de co-solventes sobre a dupla camada elétrica*

Zimehl e Lagaly(55) (1987) observaram que uréia e alquil derivados (metil, etil e butil) alteram a concentração de KCl necessária para coagular látex de poliestireno. Os autores variaram a concentração de co-soluto de 0 a 3M, e observaram que para partículas lisas o co-soluto uréia provoca aumento da c.c.c., enquanto que alquil derivados provocam diminuição, que se torna mais intensa com o tamanho do grupo alquil. Os autores relacionam o efeito observado à capacidade do co-soluto em quebrar a estrutura da água (uréia>metiluréia>etiluréia>butiluréia), aumentando assim o grau de solvatação do eletrólito adicionado, que dessa forma deve ser adicionado em maior quantidade para que cause a coagulação do látex. No caso de partícula rugosas (dotadas de hairs), os autores observaram um efeito oposto, que foi atribuído à boa interação entre o alquil derivado e os “cabelos” das partículas, intensificando a repulsão estérica.

Mais recentemente (1996), Seebergh e Berg(50) relataram a influência da concentração de 1-propanol sobre a concentração crítica de coagulação de partículas de poliestireno estabilizadas com dodecil sulfato de sódio (SDS) e brometo de trimetil amônio (CTAB). A concentração de 1-propanol é variada de 0 a 1,2 M, sendo que nesse intervalo a c.c.c. do látex (usando NH_4ClO_4 como agente coagulante) varia de 0,105 a 0,122 M, passando por um máximo de 0,154 M em 0,4 M de 1-propanol. Os autores sugerem esse resultado é devido a um aumento da constante dielétrica da dupla camada elétrica, que é causado por pelo aumento da estrutura das moléculas de água adjacentes à superfície da partícula, quando em presença de moléculas de álcool. Neste caso, também, nenhuma menção é feita à possibilidade de ocorrer intumescimento, pois os ensaios de coagulação também foram realizados imediatamente após a mistura do látex com as diferentes quantidades de 1-propanol.

Dukhin e Lyklema(34,35) (1987), avaliam a influência do tempo de relaxação da dupla camada elétrica sobre a estabilidade coloidal, que deve depender de uma dissipação extra de energia para haver escoamento dos íons presentes na interface partícula/água. Caso esse escoamento não ocorra, ou ocorra com velocidade insuficiente, o contato entre as partículas é evitado. Os autores consideram que a transposição da barreira de potencial

elétrico, que é imposta pela dupla camada elétrica, depende da energia cinética de colisão e da mobilidade dos íons adjacentes à superfície das partículas. O efeito da relaxação da dupla camada na interação de partículas coloidais também é discutido por Feke(56).

Rosen e Saville (57,58), destacam que a influência do tempo de relaxação da dupla camada elétrica sobre resultados de medidas eletroforéticas é subestimada pelas teorias usadas para calcular potencial zeta a partir de resultados de mobilidade eletroforética. Os autores observaram que a constante dielétrica de dispersões coloidais, quando obtida por experimentos de espectroscopia dielétrica chega a ser de 4 a 25 vezes superior ao valor obtido por experimentos de eletroforese. Com base nesses resultados, os autores admitem a possibilidade do tempo de relaxação da dupla camada elétrica ser dependente da composição superficial e influir na estabilidade de um sistema coloidal.

Um fato que merece atenção, é que as partículas de látex PS-M, quando intumescidas com clorofórmio, resistem a uma concentração de NaCl em torno de 0,04 M (Figura 15), mas coagulam em meio contendo 0,32 M de NaCl. Isto indica que o clorofórmio aumentou a concentração de sal necessária para coagular as partículas desse látex, que era em torno de 0,025 M e passou para algum valor intermediário entre 0,04 0,32 M. Com respeito aos outros látex que apresentaram aumento de estabilidade devido ao intumescimento, a máxima concentração de NaCl utilizada nos experimentos de coagulação foi 0,32 M, e seria interessante usar concentrações maiores, para averiguar, por exemplo, se os solventes realmente elevam a concentração de NaCl necessária para coagular partículas de látex P(SBMA), sem no entanto causar alterações do potencial zeta ou da morfologia de superfície.

Talvez, a presença de moléculas como tolueno e clorofórmio na interface partícula/água modifique a mobilidade dos íons adjacentes à superfície, e contribua para a estabilidade do sistema.

5 CONCLUSÕES

O intumescimento de partículas de látex com solventes orgânicos apolares pode causar aumento da estabilidade coloidal do sistema.

A ocorrência do aumento de estabilidade, assim como a intensidade com que ocorre, depende da composição química e da distribuição de composição química das partículas do látex.

O aumento de estabilidade não decorre de alterações nas forças atrativas e repulsivas que atuam entre as partículas, consideradas na teoria DLVO.

O aumento de estabilidade provavelmente decorre da modificação das propriedades viscoelásticas das partículas, que pode diminuir a capacidade de dissipação da energia cinética de colisão, evitando a adesão irreversível entre as partículas.

Considera-se também a possibilidade do intumescimento influir na mobilidade de íons e de moléculas de água adjacentes à superfície das partículas, dificultando a aproximação e a adesão entre elas.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 R.J. Hunter, "Foundations of Colloid Science", vol. 1, OUP, Oxford, 1991.
- 2 R.M. Fitch, "Colloids", Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd ed, Vol. 3, pp. 727-746, John Wiley & Sons, New York, 1987.
- 3 D.H. Napper, (Goodwin, J. W., editor), "Colloidal Dispersions", p. 99-128. The Royal Society of Chemistry, London, 1982.
- 4 J. Gregory, "Fundamentals of Flocculation", Critical Reviews in Environmental Control, 19(3), 185, 1989.
- 5 J.N. Israelachvili, "Intermolecular and Surface Forces - with Applications to Colloidal and Biological Systems", Academic Press, London, 1985.
- 6 A.W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", John Wiley & Sons, New York, 1990.
- 7 G.D. Parfitt, "Principles of the Colloidal State", Royal Institute of Chemistry - Monographs for Teachers (14), Adlard and Son Ltda, Dorking, 1967.
- 8 D.J. Shaw, "Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies", Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1975.
- 9 R.J. Hunter, "Zeta Potential in Colloid Science.", Academic Press, New York, 1981.
- 10 E.J.W. Verwey, J.Th.G. Overbeek, "Theory of Stability of Lyophobic Colloids" Elsevier, Amsterdam, 1948.
- 11 H. Reerink, J.Th.G. Overbeek, "The Rate of Coagulation as a Measure of the Stability of Silver Iodide Sols", Discuss. Faraday Soc. 18, 74, 1954.

-
- 12 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol A7, 5th, completely rev. Ed., New York, 1986.
 - 13 D.H. Napper, "Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions", Academic Press Inc., London, 1983.
 - 14 R.H. Ottewill, J.N. Shaw, "Stability of Monodisperse Polystyrene Latex Dispersions of Various Sizes", Discuss. Faraday Soc. 42, 154, 1966.
 - 15 L.R. Tsuruta, M.M. Lessa, A.M. Carmona-Ribeiro, "Effect of Particle Size on Colloid Stability of Bilayer-Covered Polystyrene Microspheres", J. Colloid Interface Sci. 175, 470, 1995.
 - 16 A. Klein, "Latex Technology", in: Kirk, R.E., Othmer, D.F., Grayson, M., Eckroth, D., Encyclopedia of Chemical Technology', 3rd, vol 14, p. 82-97, John Wiley & Sons, New York, 1981.
 - 17 I. Piirma (ed.) "Emulsion Polymerization", Academic Press Inc., New York, 1982.
 - 18 W.V. Smith, R.H. Ewart, "Kinetics of Emulsion Polymerization", J. Chem. Phys. 16(6), 592, 1948.
 - 19 P.C. Hiemenz, "Principles of Colloid and Surface Chemistry", 2 Ed.: Marcel Dekker, New York, 1986.
 - 20 D.H. Everett, "Basic Principles of Colloid Science", Royal Society of Chemistry, London, 1988.
 - 21 P.N. Pusey, Light Scattering, in: J.W. Goodwin (Ed.) "Colloidal Dispersions", Royal Society of Chemistry, London, 1982.
 - 22 P.C. Hiemenz, "Principles of Colloid and Surface Chemistry", 2 Ed., Marcel Dekker, New York, 1986.
 - 23 R. Pecora, ed, "Dynamic Light Scattering - Applications of Photon Correlation Spectroscopy", chapter 4, pp 85, Plenum Press, New York, 1985.
 - 24 M. Antonietti, H. Kaspar, K. Tauer, "Swelling Equilibrium of Small Polymer Colloids: Influence of Surface Structure and a Size-Dependent Depletion Correction", Langmuir 12, 6211, 1996.
 - 25 M. Morton, S. Kaizerman, M.W. Altier, "Swelling of Latex Particles", J. Colloid Sci. 9, 300, 1954.
 - 26 J.L. Gardon, "Emulsion Polymerization. VI. Concentration of Monomers in Latex Particles", J. Polymer Sci.: Part A-1 6, 2859, 1968.
 - 27 R. Buscall, R.H. Ottewill, "Polymer Colloids", chapter 5, Elsevier, London, 1985.
 - 28 V.I. Kolegov, V.N. Potapov, N.E. Kharitonova, T.V Nikolaeva, A.E Kulikova, V.G. Marinin, "Investigation of the Swelling of Avrylic Latices in Methyl Methacrylate By Static Centrifugation", Polymer Sci. Series B 35(7), 980, 1993.
 - 29 T.I. Min, A. Klein, M.S. El-Aasser, J.W. Vanderhoff, "Morphology and Grafting in Polybutylacrylate-Polystyrene Core-Shell Emulsion Polymerization", J. Polymer Sci. 21, 2845, 1983.
 - 30 P. Nagarajan, C.K. Mital, M.K. Trivedi, "Latex Interpenetrating Polymer Networks Based on Polyacrylates and Polystyrene. I. Synthetic Variations", J. Applied Polymer Sci. 59, 191, 1996.
-

-
- 31 A.B. Metzner, J.L. White, M.M. Denn, "Behavior of Viscoelastic Materials in Short-time Processes", *Chemical Engineering Progress* 62, 81, 1966.
 - 32 J. Israelachvili, A. Berman, "Irreversibility, Energy Dissipation, and Time Effects in Intermolecular and Surface Interactions" *Israel Journal of Chemistry* 35, 85, 1995.
 - 33 I.M. Krieger, *Rheology of Polymer Colloids* in: R. Buscall, T. Corner, J.F. Stageman (Ed.), "Polymer colloids", Elsevier, London, 1985.
 - 34 S.S. Dukhin, J., Lyklema, "Dinamics of Colloid Particle Interaction", *Langmuir* 3, 94, 1987.
 - 35 S.S. Dukhin, J., Lyklema, "Dinamics of Colloid Particle Interaction - Incomplete Desorption Relaxation", *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 90, 261, 1990.
 - 36 A.H. Cardoso, J.M. Moita Neto, A.O. Carodoso, F. Galembeck, "Chemical Heterogeneity in Poly[styrene-co-(butyl methacrylate). Copolymer Latexes Prepared Using Different Monomer Addition Modes. A Study by Isopycnic Centrifugation in Density Gradient", *Colloid Polym Sci.* 257(3), 244, 1997.
 - 37 J.M. Moita Neto, A.H. Cardoso, A.P. Testa, F. Galembeck, "Heterogeneity in Polymer Latices: Detection by Zonal Centrifugation", *Langmuir* 10, 2095, 1994.
 - 38 R.H. Ottewill, R. Satgurunathan, "Nonionic Latices in Aqueous Media -Part 1. Preparation and Characterization of Polystyrene Latices", *Colloid Polym. Sci.* 265, 845, 1987.
 - 39 H. Tamai, M. Hasegawa, T. Suzawa, "Flocculation of Polystyrene Latex Particles by Bovine Serum Albumin", *Colloids Surfaces*, 51, 271, 1990.
 - 40 H. Tamai, A. Fujji, T. Suzawa, "Some Colloidal Considerations on the Surface Characteristics of Various Emulsifier-free Polymer Latices", *J. Colloid Interface Sci.* 116, 37, 1987.
 - 41 S. Kamei, M. Okubo, T. Matsumoto, "Production of Anomalous Particles in the Process of Emulsifier-Free Emulsion Copolymerization of Styrene and 2-Hydroxyethyl Methacrylate", *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 24, 3109, 1986.
 - 42 *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 60th edition; R.C. Weast, Ed.; CRC PRESS: Boca Raton, FL, 1979.
 - 43 *Polymer Handbook*, 2th Edition; J. Brandrup, E.H. Immergut, Editors; John Wiley & Sons, New York, 1975.
 - 44 E.A. Bekturov, Z.Kh. Bakauova, "Synthetic Water-Soluble Polymers in Solution", chapters III and IV, Hüthig & Wepf Verlag Basel, Heidelberg, New York, 1986
 - 45 B.D. Hames, "Choice of Conditions for Density Gradient Centrifugation", in: D. Rickwood (Ed.) "Centrifugation: A Practical Approach", chapter 2, 45-93, IRL Press, Oxford, 1987.
 - 46 K.E. van Holde, "Bioquímica Física", 74-92, Edgard Blücher, São Paulo, 1975.
 - 47 M.M. Takayasu, F. Galembeck, "Polystyrene Latex Fractionation and Particle Size Determination: The Use of Density Gradients in a Low-Speed Centrifuge" *J. Colloid Interface Sci.*, 155, 16, 1993.
 - 48 J.M. Peula, A. Fernández-Barbero, R. Hidalgo-Álvarez, F.J. de las Nieves, "Comparative Study on the Colloidal Stability Mechanisms of sulfonate Latexes", *Langmuir* 13, 3938, 1997.
 - 49 T.A.J. Payens, "On Enzymatic Cloting Processes. Part 3. - Flocculation Rate Constants of Paracasein and Fibrin", *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 65, 164, 1978.
 - 50 J.E. Seebeigh, J.C. Berg, "The Effect of Organic Cosolvent on the Aggregation Stability of na Aqueous Polystyrene Latex Dispersion", *Colloids Surf.* 121, 89, 1997.
-

-
- 51 J.E. Seebergh, J.C Berg, "Evidence of a Hairy Layer at the Surface of Polystyrene Latex Particles", *Colloids Surf.* 100,139, 1995.
 - 52 B.R. Midmore, R.J. Hunter, *J. Colloid Interface Sci.* 122, 521, 1988.
 - 53 J.M. Moita Neto, V.A.R. Monteiro, F. Galembeck, "Latex Particles Homogeneity and Ageing", *Colloids Surf.* 108, 83, 1996.
 - 54 P.W. Atkins, "Physical Chemistry", fourth ed., OUP, Oxford, 1990.
 - 55 R. Zimehl, G. Lagaly, "Coagulation of Latex Dispersions in the Presence of Some Organic Compounds", *Colloids Surf.* 22, 225, 1987.
 - 56 Z.I. Mandralis, J.H. Wernet, D.L. Feke, "Effects of Double Relaxation on the Interaction of Colloidal Particles Approaching at Constant Speed", *J. Colloid Interface Sci.* 182, 26 (1996).
 - 57 L.A. Rosen, D.A. Saville, "Dielectric Spectroscopy of Colloidal Dispersions: Comparisons between Experiment and Theory", *Langmuir* 7, 26, 1991.
 - 58 L.A. Rosen, D.A. Saville, "The Electrokinetic Response of Surface-Modified Polymer Latexes: Effects of Grafted Water-Soluble Polymer and Heat Treatment" *J. Colloid Interface Sci.* 149, 542, 1992.