

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

Filipe Freitas Zuchinali

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO PRODUTIVO DE EMULSÃO
ACRÍLICA ESTIRENADA PARA A PRODUÇÃO DE TINTAS
BASE ÁGUA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo A. F. Machado.

Coorientador (a): Dr^a Leticia Alves da Costa Laqua.

Florianópolis
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Marques, Ingrid Ramalho

Otimização do Processo Produtivo de Emulsão Acrílica Estirenada para a
Produção de Tintas Base Água / Filipe Freitas Zuchinali ; orientador, Ricardo
Antonio Francisco Machado ; coorientadora, Letícia Alves da Costa Laqua –
Florianópolis, SC, 2017.

97p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro
Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Acrilato de butila. 3. Tamanho de partícula. 4.
Viscosidade. 5. Impelidores. agitação. I. Machado, Ricardo Antonio Francisco. II.
Laqua, Letícia Alves da Costa. III. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

Filipe Freitas Zuchinali

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO PRODUTIVO DE EMULSÃO
ACRÍLICA ESTIRENADA PARA A PRODUÇÃO DE TINTAS
BASE ÁGUA**

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Engenharia Química”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 22 de março de 2017

Prof^a. Dr^a. Cintia Soares
Coordenador do Programa

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado
orientador

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Cristiane da Costa Bresolin
Membro interno

Prof^a. Dr^a. Cristiane Nunes Lopes
Membro externo

Prof^a. Dr^a. Patricia Francisco de Oliveira
Membro participante

Este trabalho é dedicado à minha mãe e ao meu pai.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais que me deram a oportunidade e o incentivo de sempre correr atrás dos meus sonhos e nunca se deixar por vencido na primeira batalha.

Aos meus amigos Diego Machado e Larissa Bortollato que sempre me deram apoio e nunca me deixaram desistir.

Agradeço a todos os membros da banca, por suas contribuições na avaliação deste trabalho.

A minha co-orientadora Dr^a. Letícia Alves da Costa, por toda ajuda, apoio, auxílio, comprometimento, carinho e conhecimento a mim passado.

Ao Rafael Dias pela ajuda e pelo auxílio na compreensão das análises realizadas nos experimentos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFSC.

E a todos que de certa forma me ajudaram a concretizar e realizar este sonho.

A empresa Anjo Tintas por ter disponibilizado o laboratório de resinas e por ter dado a oportunidade de concluir esta importante etapa minha vida.

Ao meu gerente Paulo Antônio Donádio, pela dedicação e por acreditar no meu potencial.

Ao meu orientador Dr. Ricardo A. F. Machado.

*“Vou
Fazer cada minuto valer a pena,
uma vez que não tenho a mínima
noção de quantos ainda me
restam”.*

(Aurélia Vasconcelos)

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a copolimerização em emulsão do monômero de estireno com o acrilato de butila, em processo batelada, a fim de se obter uma emulsão acrílica aquosa, que constitui o principal insumo para a fabricação de uma ampla classe de tintas decorativas. Foi realizada uma série de experimento com o intuito de modificar os tempos empregados que são necessários para a obtenção do látex como também compreender melhor o processo de polimerização, estes tempos incluem: a adição da pré-emulsão, reação pós adição da pré-emulsão e etapas finais e aditivação. O presente trabalho tentou propor um novo procedimento com tempos menores de reação minimizando e otimizando as etapas que o compõem. Foi proposto também um novo modelo de agitação para o reator, tendo em vista que os resultados de tamanho de partícula, e os resultados de infravermelho, mostraram que com o modelo atual de agitação (tipo âncora) não está tendo uma repetibilidade nos lotes produzidos das emulsões, ou seja, não estão saindo polímeros com as mesmas características. Os experimentos foram realizados em um reator de vidro, buscando-se assemelhar-se o mais próximo possível ao reator utilizado na empresa onde está sendo o local de estudo. Em todos os experimentos testados, procurou-se obter uma emulsão, com as mesmas características das produzidas atualmente. Durante todo o processo de polimerização foram retiradas amostras a fim de se analisar a conversão de monômeros por gravimetria, diâmetro médio das partículas por espectroscopia de espalhamento dinâmico de luz, monômeros residuais por cromatografia em fase gasosa. A viscosidade final da emulsão foi analisada por um viscosímetro Brookfield utilizando-se um *spindle* 3 com velocidades de 10 e 20 RPM. Após as emulsões caracterizadas, aplicou-se as amostras em tintas avaliando o seu desempenho em resistência a abrasão úmida através da norma NBR 14940.

Palavras-chave: Acrilato de Butila. Tamanho de Partícula. Viscosidade. Impelidores. Agitação.

ABSTRACT

It was studied in this work the copolymerization in emulsion of styrene with butyl acrylate monomers in batch process, in order to obtain an aqueous acrylic emulsion, which is the main input for the manufacturing of a wide scale of decorative paints. A series of experiments was carried out to modify the time required to obtain the latex and to better understand the polymerization process, which includes: addition of the pre-emulsion, the reaction of the emulsion in post addition, the final steps and the additivation. The present work attempted to propose a new procedure implying shorter time of reaction minimizing and optimizing the steps that compose it. A new stirring pattern was proposed for the reactor, since the particle size and infrared results showed that with the current stirring pattern (anchor type) it is not acquiring repeatability in the emulsions produced batches, *i e*, no polymers with the same characteristics are being achieved. The experiments were carried out in a glass reactor, in order to get the result as closest as possible to the reactor used in the company where it is being studied. During all the experiments, it was sought an emulsion with the same characteristics as those currently produced. Throughout the polymerization process samples were collected to be analyzed the conversion of monomers by gravimetry, average particle diameter by light scattering spectroscopy, residual monomers by gas chromatography, and DSC glass transition. The final emulsion viscosity was analyzed by a Brookfield viscometer using a spindle 3 at speed 10 and 20 RPM. After the characterized emulsions, the samples were applied in paints evaluating their performance in resistance to wet abrasion through NBR 14940 Standard.

Key words: Butyl acrylate. Particle Size. Viscosity. Impellers. Stirring.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema representativo do mecanismo da polimerização em emulsão.....	30
Figura 2 – Etapas do processo de polimerização em emulsão.....	31
Figura 3 – Gráfico do comportamento da velocidade de reação em função do tempo nos três intervalos.....	33
Figura 4 – Esquema completo dos processos cinéticos que ocorrem em um processo de polimerização em emulsão.....	34
Figura 5 – Gráfico do volume de tintas vendido no ano de 2015.....	43
Figura 6 – Gráfico do faturamento de tintas no ano de 2015.....	43
Figura 7 – Fluxograma de produção do látex.....	48
Figura 8 – Processo industrial produtivo com os seus respectivos equipamentos.....	49
Figura 9 – Impelidor tipo âncora.....	53
Figura 10 – Turbina de Rushton com seis pás.....	53
Figura 11 – Impelidor tipo pá reta inclinada com quatro pás a 45°C.....	54
Figura 12 – Impelidor tipo hélice naval.....	54
Figura 13 – Fluxo causado pelo impelidor radial.....	55
Figura 14 – Exemplo de fluxo radial.....	55
Figura 15 – Vórtice formado.....	55
Figura 16 – Fluxo formado pelo impelidor axial.....	56
Figura 17 – Exemplo de fluxo axial.....	56
Figura 18 – Vórtice formado.....	43
Figura 19 – Fluxo causado pelo impelidor tangencial.....	57
Figura 20 – Exemplo de fluxo Tangencial.....	57
Figura 21 – Vórtice formado.....	57
Figura 22 – Unidade experimental.....	60
Figura 23 - Impelidor tipo ancora utilizado pela empresa.....	61
Figura 24 - Impelidor tipo pá reta inclinada modelo proposto.....	62
Figura 25 – Amostras dos látex após o teste de estabilidade de armazenamento. (a) R05, (b) R06, (c) R07.....	73
Figura 26 – Regiões do zeta onde as emulsões são estáveis.....	74
Figura 27 - Resultados experimentais das análises de conversão das reações R05, R06, R07 e R01.....	75
Figura 28 - Resultados experimentais das análises de conversão das reações R01, R06, R07 e R08.....	76
Figura 29 - Resultados experimentais das análises de tamanho de partícula das reações R01, R05, R06 e R07.....	77
Figura 30 - Resultados experimentais das análises de tamanho de	

partícula das reações R01 e R08.....	77
Figura 31 – Espectro da emulsão R08.....	78
Figura 32 – Espectro da emulsão padrão.....	79
Figura 33 - Curva de calibração para determinação do monômero residual de Acrilato de Butila.....	80
Figura 34 - Curva de calibração para determinação do monômero residual de Estireno.....	80
Figura 35 - Teste experimental da agitação (a) amostra retirada da reação com 30 minutos de adição da pré-emulsão, (b) amostra retirada da reação com 2 horas minutos de adição da pré-emulsão, (c) amostra retirada da reação com 3 horas de adição da pré-emulsão.....	84
Figura 36 – Teste experimental da agitação (a) amostra retirada da reação com 30 minutos de adição da pré-emulsão, (b) amostra retirada da reação com 2 horas minutos de adição da pré-emulsão, (c) amostra retirada da reação com 3 horas de adição da pré-emulsão.....	85
Figura 37 – Vórtice formado no teste de agitação.....	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 01:	Fórmula base para a polimerização do látex.....	63
Tabela 02:	Condições empregadas no cromatógrafo.....	67
Tabela 03:	Característica da coluna cromatográfica empregada.	67
Tabela 04:	Resultado do potencial zeta.....	74
Tabela 05:	Resultados da concentração em mg/g de amostra para os monômeros de estireno e acrilato de butila na síntese das emulsões em escala laboratorial.....	81
Tabela 06:	Resultados da concentração em mg/g de amostra para os monômeros de estireno e acrilato de butila na síntese das emulsões em escala Industrial.....	82
Tabela 07:	Análise de viscosidade, pH e sólidos das emulsões.	82
Tabela 08:	Tempo de mistura da adição da pré-emulsão.....	84
Tabela 09:	Fórmula padrão de tinta premium.....	87
Tabela 10:	Resultados dos testes de resistência a abrasão úmida.....	88
Tabela 11:	Resultados de CQ das tintas.....	88

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Ácido Acrílico
AB	Acrilato de Butila
ABRAFATI	Associação Brasileira dos Fabricantes de Tinta
CFD	Fluido Dinâmica Computacional
CMC	Concentração Crítica Micelar
CPV	Custo do Produto para Venda
cPs	Centipoise
DLS	Espalhamento Dinâmico de Luz
EO	Óxido de Etileno
FIESP	Fundação das Indústrias do Estado de São Paulo
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourie
KU	<i>Krebs Unit</i> (Unidade de viscosidade)
LCP	Laboratório de Controle de Processo
M0	Massa da placa
M1	Massa da placa mais a amostra
M2	Massa da placa mais a amostra seca
nm	Nanômetro
Pa.s	Pascal por segundo
RPM	Rotações Por Minuto
R01	Primeira reação
R02	Segunda reação
R03	Terceira reação
R04	Quarta reação
R05	Quinta reação
R06	Sexta reação
R07	Sétima reação
R08	Oitava reação
SDBS	Docecil Benzeno Sulfato de Sódio
SDS	Dodecil Sulfato de Sódio
SLS	Lauril Sulfato de Sódio

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO.....	25
1.1 OBJETIVOS.....	26
1.1.1 Objetivos específicos	26
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
2.1 POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO.....	27
2.1.1 Mecanismos da polimerização em emulsão	29
2.1.2 Cinética das reações	34
2.1.3 Velocidade de polimerização	38
2.1.4 Emulsões acrílicas e suas aplicações.....	41
2.2 MATÉRIA PRIMA.....	44
2.2.1 Meio Reacional	44
2.2.2. Monômero.....	45
2.2.3 Emulsificante	45
2.2.4 Iniciador	46
2.2.5 Aditivos.....	46
2.3.1 Processo industrial para a obtenção de emulsões acrílicas ..	47
2.3.2 Tempos empregados para a polimerização	50
2.4 – SISTEMA DEAGITAÇÃO DO MEIO REACIONAL.....	51
2.4.1 Tipos de impelidores.....	52
2.4.2 Impelidores e padrões de fluxo	54
3 - MATERIAL E MÉTODOS.....	59
3.1 MATERIAL.....	59
3.1.1 Reagentes	59
3.1.2 Equipamentos e formulação padrão	60
3.1.2.1 Unidade Reacional.....	60

3.1.2.2 – Impelidores	61
3.1.2.3 - Formulação.....	62
3.2 MÉTODOS.....	63
3.2.1 - Procedimento experimental	63
3.2.1.1 - Preparação da pré-emulsão.....	63
3.2.1.2 - Preparação das soluções.....	64
3.2.1.3 – Reação	64
3.2.2 Caracterização da emulsão	65
3.2.2.1 - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier	65
3.2.2.2 - Conversão por gravimetria	65
3.2.2.3 - Teor de sólidos	66
3.2.2.4 - Potencial zeta	66
3.2.2.5 - Cromatografia gasosa (CG).....	66
3.2.2.6 - Espalhamento Dinâmico de Luz.....	67
3.2.2.7 - Resistência a Abrasão Úmida.....	68
3.2.2.8 - Viscosimetria.....	68
3.2.2.9 - pH.....	68
3.2.2.10 - Densidade.....	69
4.2.2.11 - Estabilidade de armazenamento	69
3.2.2.12 - Cobertura seca (razão de contraste).....	69
4 - RESULTADOS E DISCUSÃO.....	71
4.1 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	71
4.1.1 - Otimização do tempo de reação	71
4.2 - CARACTERIZAÇÃO DAS EMULSÕES.....	72
4.2.1- Estabilidade	72

4.2.2 – Conversão e Tamanho médio das partículas	75
4.2.4 - Monômero residual.....	79
4.2.5 - Análises de controle de qualidade	82
4.3 - ESTUDO DO SISTEMA DE AGITAÇÃO.....	82
5 – DESENVOLVIMENTO DE FORMULAÇÃO E APLICAÇÃO DAS EMULSÕES.....	87
6 – CONCLUSÃO.....	89
7 - SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	91
8 – REFERENCIAS.....	93

1 - INTRODUÇÃO

As emulsões aquosas vinílicas e acrílicas constituem uma classe muito importante de veículo para tintas, pois combinam as vantagens dos monômeros acrílicos e vinílicos (baixo custo, grande variedade de espécie química permitindo obter polímeros para uma grande gama de aplicações, facilidade de polimerização, etc.) com o uso da água em substituição aos solventes orgânicos. As consequências do emprego das emulsões são traduzidas em vantagens econômicas, segurança, menor capacidade poluidora e facilidade de aplicação (FAZENDA, 2005).

As emulsões acrílicas são produtos obtidos através do processo de polimerização em emulsão, cujas propriedades principais são determinadas durante a síntese. Atualmente a redução das margens, e de custo de processo e de CPV são desafios cada vez mais crescentes na indústria, que buscam através da otimização dos seus processos químicos, uma redução no custo dos seus produtos, ofertando ao cliente preços satisfatórios, e assim garantem sua posição perante a concorrência.

Com as reduções de margens, aumento da concorrência e sensibilidade do público para as questões ambientais, os produtores de polímeros em emulsão são forçados a alcançar uma produção eficiente de materiais de alta qualidade de forma consistente, segura e ambientalmente amigável estima-se que anualmente a produção de emulsões acrílicas chega a casa dos 2 milhões de toneladas por ano (ASUA, 2003).

Diante do exposto, este trabalho buscou projetar e implementar melhorias no processo de polimerização em emulsão. Inicialmente discute-se a pesquisa nos mecanismos fundamentais que compõem o processo, isto inclui estudos em entradas e saídas de radicais, propagação de monômeros acrílicos, processos envolvidos na formação de polímeros, modificação nos tempos de processo e de pós reação, de microestrutura por operações de pós-reação. Na segunda parte, são apresentados os avanços no desenvolvimento de processos (otimização e monitoramento), como também é apresentado um estudo do processo de agitação ideal para este tipo de polimerização para o reator em estudo. E em uma terceira etapa é feita a caracterização das emulsões produzidas, confrontando as informações obtidas na literatura com os resultados obtidos. E por ultimo é realizado a aplicação da emulsão, fabricando-se as tintas produzidas pela empresa, garantido que a qualidade oferecida em seus produtos não seja prejudicada com as modificações sugeridas.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho é otimizar o processo de polimerização em emulsão para a obtenção do copolímero de acrilato de butila e estireno, reduzindo os tempos que são empregados atualmente na reação e propor uma agitação ideal através do estudo de um novo sistema de agitação, aperfeiçoando as características do polímero que é utilizado na produção de tintas base aquosa.

1.1.1 Objetivos específicos

Como objetivos específicos, busca-se:

1. Compreender o processo hoje utilizado para a copolimerização;
2. Estudar as melhores condições de processos para a obtenção do polímero;
3. Otimizar o tempo e o custo do processo;
4. Identificar os problemas gerados pelo processo;
5. Desenvolver um novo modelo de processo;
6. Propor um sistema de agitação;
7. Aplicar o polímero em tintas base aquosa, certificando-se que as modificações realizadas trouxeram não só, reduções de custo no processo, mas sim melhorias na eficiência e nas características.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo apresentam-se informações pertinentes ao tema, a fim de embasar teoricamente e tecnicamente as ações tomadas, explicando e exemplificando a metodologia utilizada e os resultados obtidos neste trabalho.

2.1 POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO

A polimerização em emulsão é uma técnica amplamente utilizada pela indústria química para sintetizar grandes quantidades de látex, para inúmeras aplicações como polímeros de superfícies (tintas e adesivos) e polímeros em massa (poliestireno butadieno, poli cloro butadieno). (THICKEN e GILBERT 2007).

Os polímeros obtidos por este processo têm uma grande participação na produção industrial e no cotidiano da humanidade. Observa-se que desde o princípio, as civilizações vêm evoluindo e se desenvolvendo e muitas destas mudanças se devem ao surgimento de novas tecnologias na área dos polímeros.

Os primeiros lotes a serem produzidos em escala industrial surgiram durante a primeira Guerra Mundial na tentativa de substituir e superar a urgente falta da borracha sintética a base de estireno butadieno (SAYER, 1994). A polimerização em emulsão desenvolveu-se rapidamente e é até hoje a melhor escolha para se preparar milhões de toneladas de polímeros látex sintéticos. (VALE e MCKENNA, 2005). O início da produção de polímeros ocorreu basicamente com o domínio da tecnologia de vulcanização da borracha natural. Este material já era utilizado em determinadas aplicações, mas suas características pegajosas com o aumento de temperatura e a inexistência do processo de vulcanização limitavam em muito seu uso até então. Em 1844 Goodyear conseguiu patentear o seu processo de vulcanização na França, entretanto no mesmo ano, mais precisamente um mês antes, Thomas Hancock patenteou um processo semelhante de vulcanização na Inglaterra. (HAGE JR. 1998)

A polimerização em emulsão constitui um processo que produz um dos polímeros mais consumidos no mundo, o látex acrílico e se distingue como um processo heterogêneo onde o produto final de sua reação é uma dispersão aquosa de partícula de polímero. Trata-se de uma reação em cadeia via radicais livres, na qual o monômero é polimerizado em um meio aquoso, que contém surfactantes, onde

ocorrem os fenômenos de transferência de monômero entre gotas de partículas de polímero, provenientes da decomposição de um iniciador solúvel em água, originando uma dispersão aquosa de partículas com tamanhos entre 50-500 nm. O produto desta polimerização é chamado de látex ou látice. (CHERN, 2006)

Os primeiros desenvolvimentos relatando o uso de monômeros hidrofóbicos foram realizados em 1948 por Smith e Ewart. A compreensão dos mecanismos e as equações que envolvem o processo de polimerização foram estudadas inicialmente também por Smith e Ewart em 1957 e 1965, desde lá, muitos outros trabalhos vêm sendo desenvolvidos por outros autores para a contribuição do melhor entendimento da teoria proposta por Smith e Ewart (Gardon, 1968; Gilbert, 1974; Ugelstad; Hansen, 1979). Estes trabalhos permitiram melhorar os processos de polimerização em emulsão, a morfologia das partículas e a estabilidade dos látices. Nos últimos anos, diversos trabalhos foram publicados relatando a evolução da polimerização em emulsão.

Apesar de amplamente empregada, a polimerização em emulsão é um processo de difícil modelagem, devido a sua natureza heterogênea, seu complexo mecanismo cinético e outros fenômenos de transferência de massa e de equilíbrio de fases envolvidos no processo (MARINANGELO, 2010). Existem alguns modelos teóricos que tentam se aproximar, e possibilitam a dedução das expressões que envolvem ao máximo a cinética da reação, porém, devido à alta complexidade do seu mecanismo, somado ao grande número de matérias primas que a compõem, fica difícil de compreender a polimerização em emulsão.

Modelos de diferentes graus de complexidade têm sido aplicados ao processo de polimerização em emulsão, com maior ou menor validade para as diferentes situações de aplicação do processo (p. ex.: homopolimerização ou co-polimerização, polimerização com monômeros com baixa ou alta solubilidade em água, etc.) À medida que se busca um modelo que se possa ser aplicado a um maior número de situações, obtém-se também um modelo mais complexo (MARINANGELO, 2010). Mesmo com a alta complexidade que envolve o conhecimento da cinética de reação, o processo de produção de obtenção de polímeros via polimerização em emulsão é um processo de extrema importância devido a sua grande aplicação em inúmeros segmentos industriais.

Estima-se que hoje o consumo de látex produzido no Brasil gira em torno de 110 mil (ABRAFATI) toneladas mês, deste valor, (90%) são para a produção de tintas e revestimentos base água e o restante fica dividido entre adesivos e selantes, indústria de papel e outros (URBAN et al., 2005).

A polimerização em emulsão apresenta vantagens técnicas levando-se em consideração os outros processos de polimerização (massa, solução e em suspensão).

Dentre as vantagens pode-se citar:

- Utilizar a água como meio reacional, (em comparação com outros processos que usam solventes orgânicos voláteis) tornando-se um processo mais ecológico e de fácil controle;
- Melhor troca térmica entre o meio reacional e a camisa do reator;
- Alta taxa de conversão, produzindo polímeros com alto peso molecular e baixo monômero residual;
- Melhor controle da viscosidade, por utilizar água como meio reacional;
- A emulsão em si pode ser utilizada sem que haja necessidade de operações posteriores à polimerização;
- A baixa viscosidade permite que se obtenham naturalmente frações de polímero de elevado peso molecular, não obtidas facilmente em polimerização em solução ou em massa;
- Na maioria dos casos pode-se afirmar que, na polimerização em emulsão, o peso molecular, a velocidade de reação e a viscosidade são independentes entre si.

2.1.1 Mecanismos da polimerização em emulsão

A polimerização ocorre quase que na sua totalidade, dentro das micelas que se vão transformando em partículas poliméricas. (FAZENDA 2005). A representação esquemática da polimerização pode ser observada na Figura 1.

Quando é adicionado o emulsificante na água, uma parte pequena dele é dissolvida enquanto que a maior quantidade permanece agrupada na forma de micelas. Com o uso de um iniciador solúvel em água, a probabilidade de que o radical formado na fase aquosa entre um

uma micela é muito superior à área superficial total das gotas de monômero (ARAUJO, 1999). Quando a concentração de um surfactante excede a sua concentração crítica micelar (CMC), as moléculas de surfactante em excesso se agregam juntas para formar pequenos aglomerados coloidais referidos como micelas. A CMC é uma característica muito importante de um determinado emulsificante (GILBERT, 1995). A transformação de uma solução para o estado coloidal à medida que a concentração de surfactante excede a CMC ocorre para minimizar a energia livre da solução (o calor é libertado) e é acompanhada por uma queda acentuada na tensão superficial da solução. (ODIAN 2004).

O emulsificante é fundamental para que ocorra a polimerização em emulsão é ele que forma as micelas no meio aquoso. Cada micela é constituída por 50 a 100 moléculas do emulsionante e tem tamanhos que variam entre 0,3 e 0,4 micra. O número e o tamanho das micelas estão diretamente ligados à quantidade e a concentração do emulsionante. É importante observar que à medida que a concentração do emulsionante diminui, a estabilidade também diminui, de forma que abaixo de um certo valor a emulsão não é mais estável.

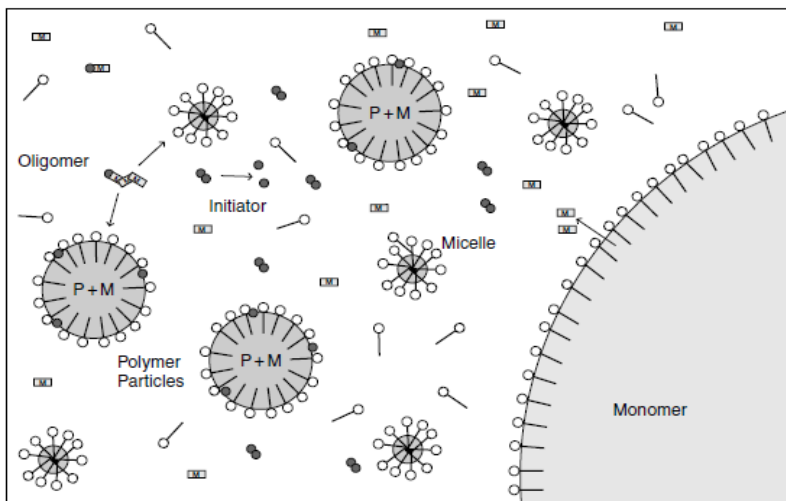


Figura 1 - Esquema representativo do mecanismo da polimerização em emulsão (VAN HERK, 2005).

Quando a concentração do emulsionante excede a concentração crítica micelar (CMC) as micelas, capturam os radicais gerados na fase

aquosa. A principal função das gotas de monômero é servir de reservatório para a polimerização. O monômero se difunde das gotas dispersas para o interior das micelas, inchando-as e mantendo a continuidade da polimerização. Após a nucleação, as micelas passam a serem partículas de polímero, que se mantêm inchadas com monômero, dando continuidade à polimerização e ao crescimento da partícula. A cadeia polimérica termina com a entrada de um segundo radical na partícula de polímero. A partícula de polímero sem radical pode ser renucleada muitas vezes ao longo do processo e fica adsorvido nas gotas de monômero e partículas de polímero que estão sendo formadas, estabilizando-as. À medida que as partículas de polímero crescem, elas consomem o emulsificante do meio, que fica adsorvido na sua superfície. A quantidade de emulsificante empregado determina a quantidade e o tamanho das partículas poliméricas, bem como a taxa da reação de polimerização.

No meio acadêmico, existem vários trabalhos, artigos e desenvolvimentos que buscam o entendimento dos fenômenos envolvidos na polimerização em emulsão, mas a teoria qualitativa mais importante que temos até hoje sobre, foi proposta por Harkins em 1947, e posteriormente Smith e Ewart completaram essa explicação de forma quantitativa. Contudo, essas teorias apenas oferecem aproximações simplificadas, tornando o processo de polimerização por adição em emulsão extremamente empírico.

Segundo a teoria proposta por Harkins, o processo de polimerização em emulsão ocorre nas partículas de polímero e podem-se observar durante a evolução da reação três intervalos conforme mostra a Figura 2.

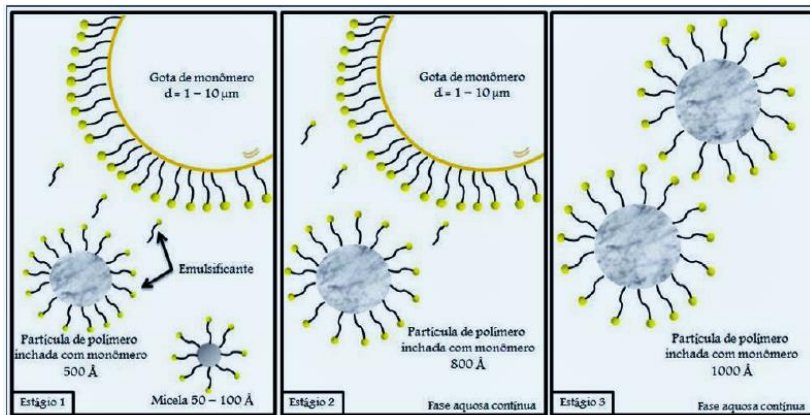


Figura 2 - Etapas do processo de polimerização em emulsão. BESTETI, 2009. Adaptado de KIPARISSIDES, 1996).

Intervalo I - Iniciação: A decomposição térmica do iniciador gera os radicais livres na fase aquosa, que entram nas micelas, dando início à nucleação das partículas, o emulsificante está em parte dissolvido na água, e outra parte na superfície das gotas de monômero estabilizando-as e sob a forma de micelas, onde ocorre a migração de moléculas de monômero que se encontram na fase aquosa. A entrada dos radicais nas micelas carregadas de monômero proporciona a nucleação micelar. Nesta etapa, a conversão é inferior a 10%, e estão presentes no sistema monômeros de tamanho 10^3 e 10^4 nm e partículas de polímero em crescimento que variam de 50 a 100 nm. O sistema apresenta mudanças, ocorre à nucleação das partículas e a velocidade de polimerização aumenta até que o número de partículas seja definido. A velocidade de polimerização nesta etapa é crescente e o número de partículas permanece constante. O sistema ainda possui monômeros dissolvidos nas micelas e em gotas, emulsificante dissolvido e adsorvido na superfície da gota de monômero. Com avanço da reação, mais emulsificante é solicitado para estabilizar as partículas de polímero em crescimento, as micelas desaparecem e é o fim do intervalo I. O número de partículas aumenta com o tempo no intervalo I e permanece então constante durante os intervalos II e III.

Intervalo II - Propagação: A taxa de polimerização é constante e o monômero é consumido através de reações de propagação, as moléculas de monômero provenientes das gotas difundem-se através da fase aquosa para as micelas, que crescem e formam as partículas de polímero

inchadas com monômero. Nesta fase, de 10% a 20% do monômero foi convertido em polímero. Com o aumento do tamanho das partículas de polímero, mais emulsificante é transferido da fase aquosa para que seja mantido o equilíbrio do sistema. O Intervalo II termina com o desaparecimento das gotas de monômero. A transição do intervalo II para o intervalo III ocorre a conversões mais baixas, à medida que a solubilidade em água do monômero aumenta e a extensão do inchaço das partículas de polímero por monômero aumentam.

Intervalo III –Terminação: O número de partículas permanece o mesmo no intervalo III, mas a concentração de monômero diminui com o tempo, uma vez que as gotículas de monômero não estão mais presentes. O sistema se constitui exclusivamente de partículas de polímero inchadas pelo monômero, a presença do efeito de gel continua e a velocidade de polimerização diminui a uma taxa constante à medida que a concentração de monômero nas partículas de polímero diminui. Este evento causa um aumento do número médio de radicais por partícula, gerando uma aceleração na velocidade de polimerização. Normalmente, são obtidas conversões finais de essencialmente 100%. As partículas finais de polímero, de forma esférica, usualmente têm diâmetros de 50-300 nm, o que os coloca de tamanho intermediário entre as micelas iniciais e as gotas de monômero.

A Figura 3 mostra o gráfico do comportamento da velocidade de polimerização nos três intervalos.

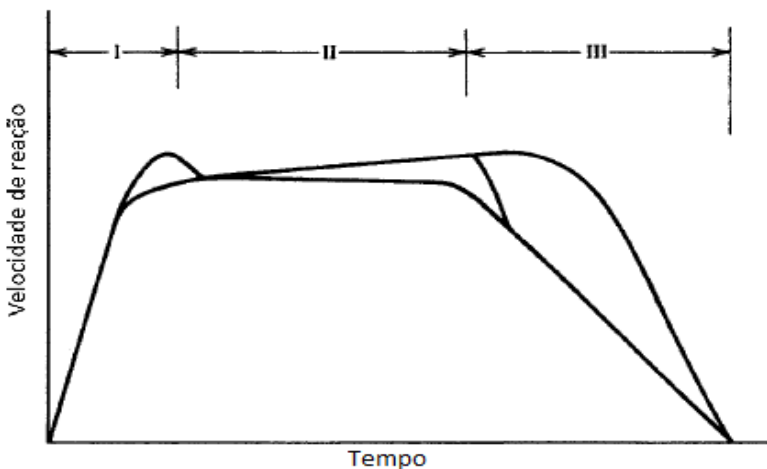


Figura 3 - Gráfico do comportamento da velocidade de reação em função do tempo nos três intervalos. Adaptado de (ODIAN 2004)

2.1.2 Cinética das reações

Apesar das vantagens para a obtenção de látex, o processo de polimerização em emulsão envolve muitos mecanismos, e entender estes mecanismos que ditam a taxa de formação e o crescimento das partículas poliméricas bastante complexo, conforme mostra a Figura 4 (THICKEN e GILBERT 2007; ODIAN 2004).

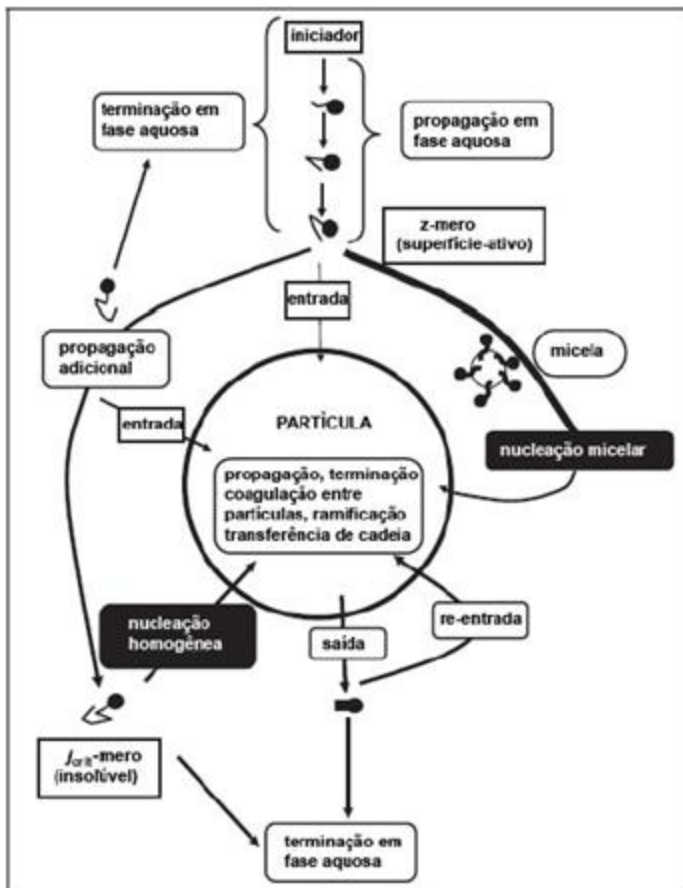


Figura 4 - Esquema completo dos processos cinéticos que ocorrem em um processo de polimerização em emulsão (THICKEN e GILBERT 2007).

As considerações das cinéticas descritas a seguir serão para iniciadores solúveis em água, por ser esta a forma mais comum de

preparar látex para a utilização em tintas. A nucleação ocorre pelo mecanismo clássico (micelar) e a nucleação homogênea não será avaliada. Assume-se também que o reator é isotérmico e perfeitamente agitado.

Os radicais formados pela decomposição do iniciador devem ter estabilidade suficiente para permitir a sua difusão para dentro da micela ativa ou para o interior das partículas poliméricas antes da possibilidade de ocorrer acoplamento com outro radical na fase aquosa, provocando a terminação prematura (FAZENDA, 2005).

Devido ao caráter hidrofóbico dos monômeros

- Os diâmetros das gotas dos monômeros, bem como os das partículas em crescimento, são considerados monodispersos;
- A propagação, a transferência de cadeia para o monômero e as reações de terminação na fase aquosa são negligenciadas;
- A transferência para as reações de polímero não é levada em conta;
- A coagulação entre partículas é negligenciada;
- Assume-se que o reator é isotérmico e perfeitamente misturado.

As reações que podem ocorrer durante o processo de polimerização e a cinética das reações serão apresentadas a seguir e baseia-se no conhecimento atual do processo (MARINAGELO, 2010; VAM HERK, 2005; THICKETT e GILBERT, 2007; EMMANUEL, 2003).

Decomposição do iniciador: O iniciador I é decomposto termicamente e da origem a dois radicais livres R_{in}^* (Equação 1):



Desativação dos radicais livres: Antes da polimerização e por razões de segurança, os monômeros são frequentemente estabilizados com um inibidor. De acordo com os pressupostos de Odian o radical livre pode reagir com um inibidor de reação J gerando um produto desativado (Equação 2):



Iniciação: Os radicais R_{in}^* reagem com os monômeros M_i produzindo os radicais monoméricos $R_{j,i}^*$, nos quais os centros ativos

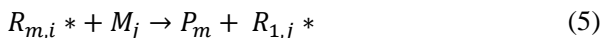
estão localizados nos monômeros de tipos j ($j = A$ ou B). (Nas reações seguintes, o último índice, i ou j representa o monômero terminal da cadeia e centro ativo, A ou B), (Equação 3):



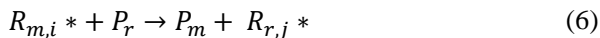
Propagação: Supõe-se que a constante de velocidade de propagação é independente do comprimento da cadeia e depende do grupo final da cadeia de propagação. O radical $R_{m,i} *$ reage com o monômero M_j produzindo o radical polimérico $R_{m+1,j} *$ (nas reações seguintes, o primeiro índice, m ou r representa o número de meros do radical ou a cadeia polimérica) (Equação 4)



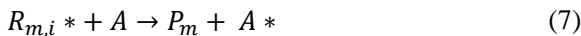
Transferência de cadeia ao monômero: A transferência de cadeia para monómeros é a reação mais prevalente de transferência de cadeia na ausência de agente de transferência de cadeia adicionado. Esta reação não altera a concentração dos macros radicais, mas interrompe o crescimento das cadeias e cria macromoléculas mortas. O radical polimérico $R_{m,i} *$ reage com o monômero M_j , produzindo o polímero inativo P_m e o radical monomérico ativo $R_{1,j} *$ (Equação 5):



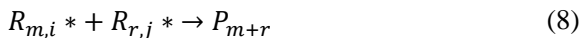
Transferência de cadeia ao polímero inativo: O radical polimérico $R_{m,i} *$ reage com o polímero inativo P_r , produzindo um polímero inativo P_m e o radical polimérico $R_{r,j} *$ (Equação 6):



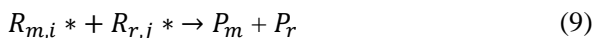
Transferência a moléculas pequenas (agentes de transferência de cadeia – CTA, solventes ou mesmo impurezas): O radical polimérico $R_{m,i} *$ reage com a molécula A produzindo o polímero inativo P_m e a molécula ativa $A *$, que reagirá (ou não) com um monômero originando um radical monomérico. Quando a molécula A for um agente de transferência de cadeia (CTA), a reação com o monômero necessariamente ocorre. Quando a molécula A for um inibidor, o radical $A *$ é estável e não reage com o monômero. (Equação 7):



Terminação por combinação: Os radicais poliméricos $R_{m,i} *$ e $R_{r,j} *$ reagem produzindo o polímero inativo P_{m+r} (Equação 8):

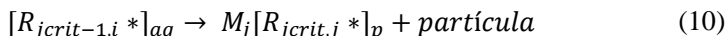


Terminação por desproporcionamento: Os radicais poliméricos $R_{m,i} *$ e $R_{r,j} *$ reagem produzindo os polímeros inativos P_m e P_r (Equação 9):

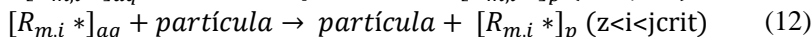
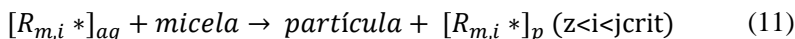


Outros fenômenos também podem ocorrer envolvendo os radicais, como:

Nucleação homogênea: Radicais poliméricos na fase aquosa podem propagar até atingir um grau de polimerização j_{crit} , tornando-se insolúveis e precipitando numa nova partícula. (Equação 10):



Captura de radicais: Radicais poliméricos na fase aquosa com grau de polimerização m maior ou igual a z , podem ser capturados pelas partículas presentes, ou então pelas micelas, formando novas partículas (nucleação micelar) (Equação 11 e 12):



Saída de radicais: Radicais dentro das partículas também podem sair e tal fenômeno é mais efetivo quanto menor o radical, ocorrendo principalmente com radicais provenientes das reações e transferência de cadeia para moléculas pequenas. (Equação 13):



2.1.3 Velocidade de polimerização

A velocidade que ocorre a polimerização dentro das micelas leva em consideração o tempo de permanência e ação do radical formado pela decomposição onde o radical migra para o interior da micela ativa na qual inicia a polimerização. (Equação 14):

$$R_p \rightarrow K_p[M] \quad (14)$$

Onde:

R_p = velocidade da polimerização dentro da micela ativa ou da partícula polimérica;

K_p = Constante de velocidade de propagação, que é igual à da polimerização;

$[M]$ = Concentração do monômero dentro da micela ou da partícula polimérica.

O monômero necessário para a propagação da cadeia em crescimento encontra-se no interior das micelas ativas ou das partículas poliméricas. Dentro da partícula polimérica ou da micela, a concentração de radicais livres é de 10^{-6} molar, valor, este muito superior ao das polimerizações por adição em meio homogêneo; a cada 10 segundos, em média, um novo radical entra na partícula polimérica. É importante observar que a entrada de um segundo radical livre na partícula polimérica ou micela ativa provoca imediatamente uma terminação bimolecular, pois reagem instantaneamente com o macro radical resultante da polimerização iniciada pelo primeiro radical. Pode-se considerar, portanto, que, em uma partícula polimérica, existe um só radical ou nenhum o que significa que é praticamente impossível a existência de dois ou mais radicais simultaneamente no seu interior. Como a cada 10 segundos um novo radical entra na partícula polimérica, ocorre sucessivos períodos da atividade reacional intermediados por períodos de inatividade. Em outras palavras, a cada 10 segundos de atividade química caracterizada pela existência de um radical, sucede um outro período de 10 segundos de inatividade química, que começa quando o segundo radical entra na partícula e termina com a entrada de um terceiro radical (FAZENDA, 2005).

Uma cadeia em crescimento existente no interior de uma partícula polimérica não pode reagir com outra similar existente no interior de outra partícula, porque a camada de emulsionante existente em cada uma dessas partículas atua como um separador entre elas.

Qualquer partícula polimérica passa por esses ciclos de atividade e inatividade química, de tal forma que, durante a metade do tempo de processo, a polimerização permanece ativa (somatória dos períodos de atividade) e inativa durante a outra metade (somatório dos períodos de inatividade). Isto significa que o número de radicais (cadeias em crescimento) existentes no sistema é metade do número de partículas poliméricas; nestas condições a velocidade de polimerização por cm^3 da fase aquosa é a soma das velocidades de polimerização existentes em $N/2$ partículas poliméricas então (Equação 15):

$$R_p = \frac{NK_p[M]}{2} \text{ moléculas / cm}^3 \text{ Seg} \quad (15)$$

Onde:

R_p = Velocidade de polimerização dentro da micela ativa ou partícula polimérica;

K_p = Constante da velocidade de propagação, que é igual à da polimerização;

$[M]$ = Concentração de monômeros dentro da micela ou da partícula polimérica

N = Número de partículas.

A expressão (15) demonstra que a velocidade da polimerização é diretamente proporcional a metade do número de partículas. Ou seja, o número médio de radicais por partícula é igual à meio. O número de partículas poliméricas depende do número inicial de micelas que depende da concentração de emulsificante inicial. Smith e Ewart em 1948 deduziram a equação que relaciona estes parâmetros (Equação 16):

$$N = K \left(\frac{Ri}{\mu} \right)^{\frac{2}{5}} (\alpha[E])^{3/5} \quad (16)$$

Onde:

K = Constante que assume o valor de 0,37 – quando os radicais migram tanto para as micelas quanto para as partículas poliméricas e 0,53 considerando todos os radicais que entram nas micelas;

μ = Velocidade do aumento do volume da partícula polimérica; pode ser determinado através de considerações geométricas combinadas com a velocidade de polimerização;

$[E]$ = Concentração de emulsificante;

α = Área interfacial ocupada por uma molécula do emulsificante;

R_i = Velocidade de formação dos radicais primários; é também a velocidade da iniciação.

Quando se atinge o estado estacionário na polimerização em emulsão, a velocidade de formação de radicais não afeta a velocidade de polimerização. O número de partículas pode ser aumentado através do aumento da concentração micelar do emulsificante, mesmo mantendo a velocidade de geração de radicais.

A combinação das equações (15) e (16) permite a dedução da expressão (17)

$$R_p = K [I]^{2/5} [E]^{3/5} [M] \quad (17)$$

Onde:

R_p = Velocidade de polimerização;

K = Constante;

$[I]$ = Concentração do iniciador;

$[E]$ = Concentração de emulsificante;

$[M]$ = Concentração do monômero dentro da partícula.

Essa equação mostra a dependência da velocidade de polimerização com a concentração do iniciador e do emulsificante. A concentração do monômero $[M]$ permanece constante até o grau de conversão nos quais as gotas do monômero desaparecem. Quando o número de micelas se torna constante, a velocidade de polimerização é linear com relação ao tempo enquanto houver excesso de gotas de monômero, à medida que a polimerização prossegue, há um decréscimo da velocidade da reação quando atingido um número máximo de conversão, pois nessa situação o valor de $[M]$ decresce. Na prática, a polimerização em emulsão apresenta alguns desvios em relação ao modelo proposto. Os métodos industriais de polimerização por emulsão podem seguir a mesma formulação com processos diferentes e originando produtos com características diferentes. A cinética para regime batelada não se aplica na íntegra para semi-batelada ou processo

contínuo. Em alguns processos, a mistura monomérica é pré-emulsionada em parte da água e a emulsão é adicionada no meio da reação durante certo período de tempo. O tempo de residência no reator, a distribuição e o tempo da alimentação interferem diretamente no rumo da reação, podendo ocorrer re-nucleação ao mesmo tempo em que as partículas antigas estão crescendo. A essência do modelo teórico ainda é válida. Mesmo para processos semi-batelada ou contínuo, estima-se que as concentrações de monômero presente em cada fase durante a reação passem por estágios como descritos acima. (LUCIANO, 2007)

2.1.4 Emulsões acrílicas e suas aplicações

Historicamente as tintas possuem na sua trajetória, grande importância para a evolução e para o crescimento da humanidade, seja pelo seu aspecto estético, proteção, higiene ou iluminação. Talvez a melhor maneira de expressar a importância das tintas no contexto da realidade atual tenha sido descrita por - Marcos Wismar o valor da tecnologia de tintas e vernizes tem sido altamente subestimado em todos os sentidos, a grande maioria das pessoas que não esteja de alguma forma relacionada com tintas e correlatos, seguramente não se dá conta de que esta tecnologia envolve muitas ciências tais como: química orgânica e inorgânica, química dos polímeros, eletroquímica, química de superfície, físico-química, química dos coloides, etc. As tintas protegem, embelezam casas, edifícios, carros, eletrodomésticos, além de uma variedade imensa de produtos industriais.

Neste contexto já é de conhecimento geral que os polímeros possuem inúmeras finalidades e aplicações, em tintas eles tem um papel fundamental, pois são os polímeros ou as resinas, que conferem as tintas suas características de aplicação, nomenclatura, brilho e propriedades físicas e químicas do filme após a secagem. As tintas de modo geral, podem ser consideradas como uma mistura estável de uma parte sólida (que forma a película aderente à superfície a ser pintada) em um componente volátil (água ou solvente orgânico). Uma terceira parte denominada aditivo, embora representando uma pequena percentagem da composição, é responsável pela obtenção de propriedades importantes nas tintas quanto no revestimento segundo FIESP, 2006. A tinta pode ser classificada de várias formas dependendo do critério considerado.

Dentro da indústria de tintas, podemos destacar como maior volume de consumo duas classes de resinas, as alquídicas e as emulsões

acrílicas, que nos seus processos comerciais de polimerização, envolvem etapas complexas de obtenção, assim como um número expressivo de matérias primas. As resinas, introduzidas inicialmente eram materiais resultantes das exsudações de plantas como o pinheiro, o cajueiro, a seringueira, etc. Atualmente as resinas são materiais poliméricos sintetizados via processos de polimerização por adição ou por condensação. São amplamente utilizadas na forma de soluções ou dispersões.

O Brasil é um dos seis maiores mercados mundiais para tintas. Fabricam-se no país tintas destinadas a todas as aplicações, com tecnologia de ponta e grau de competência técnica comparável à dos mais avançados centros mundiais de produção. Há centenas de fabricantes, de grande, médio e pequeno porte, espalhados por todo o país. Os dez maiores fabricantes respondem por 75% do total das vendas. Os grandes fornecedores mundiais de matérias-primas e insumos para tintas estão presentes no país, de modo direto ou através de seus representantes, juntamente com empresas nacionais, muitas delas detentoras de alta tecnologia, segundo dados ABRAFATI, 2016.

Estima-se que hoje o consumo de tintas no Brasil no ano de 2015 foi de 1,318 bilhão de litros (ABRAFATI, 2016). Este volume de tintas é dividido em quatro setores sendo a grande maior parte do volume as tintas decorativas, onde as emulsões acrílicas são utilizadas. Segundo a divisão de mercado, cada segmento fica com as seguintes parcelas de volume:

- Tinta imobiliária: representa cerca de 80,3% do volume total e 63% do faturamento;
- Tinta automotiva (montadoras): 2,5% do volume e 5% do faturamento;
- Tinta para repintura automotiva: 4,5% do volume e 10% do faturamento;
- Tinta para indústria em geral (eletrodomésticos, móveis, autopeças, naval, aeronáutica, tintas de manutenção, etc.): 12,5% do volume e 21,8% do faturamento;

As Figuras 5 e 6 mostram a divisão do cenário brasileiro de tintas.

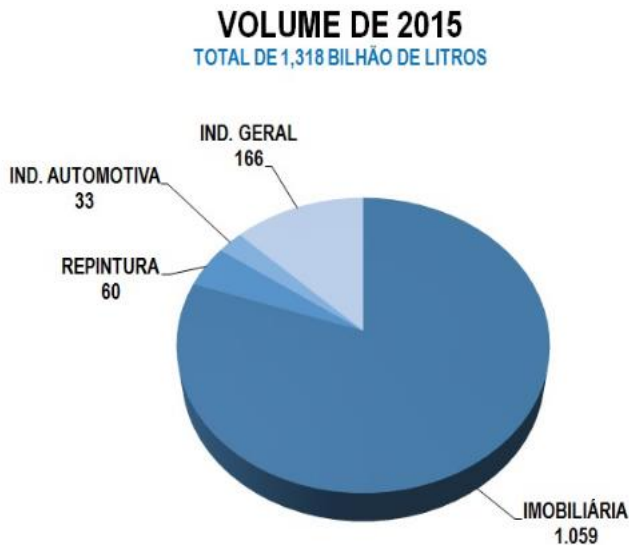


Figura 5 - Gráfico do volume de tintas vendido no ano de 2015.
Fonte: Site ABRAFATI, 2015.

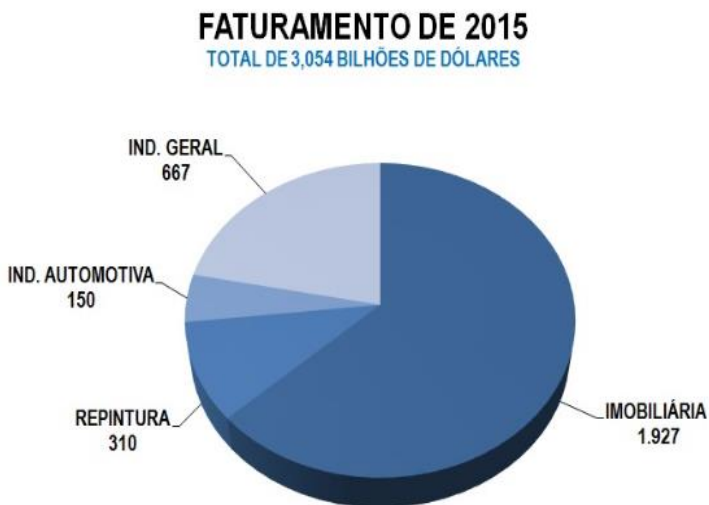


Figura 6 - Gráfico do faturamento de tintas no ano de 2015.
Fonte: Site ABRAFATI, 2015.

E é dentro deste mercado que estão inseridas as emulsões acrílicas, e que constituem uma importante família de veículos para tintas. Elas possuem a vantagem de utilizar monômeros acrílicos e vinílicos (baixo custo, grande variedade de espécies, fácil polimerização e possuem uma enorme gama de aplicações). Utilizam a água como meio reacional em substituição aos solventes orgânicos. Sendo assim, as emulsões trazem consigo um apelo de ecologicamente correta, vantagens econômicas, menor poluição e facilidades na aplicação.

2.2 MATÉRIA PRIMA

Para a obtenção de emulsões acrílicas, são utilizadas algumas matérias primas que conferem ao látex características que serão posteriormente exploradas em diversos segmentos. Pode-se citar como principais constituintes os monômeros, água como meio reacional, surfactantes, iniciadores e aditivos.

2.2.1 Meio Reacional

Como meio reacional, usa-se a água que é um componente inerte, porém que apresenta inúmeras vantagens, não é tóxico (ecologicamente correta), possui excelente condutividade térmica possibilitando melhor troca de calor e possibilita a solubilização de sais de sódio ou amônio como iniciador. É no meio reacional onde ocorrem os fenômenos de transferência e decomposição do iniciador. Mesmo a água sendo o meio reacional, tendo bom controle da reação e apresentar baixa viscosidade, existe a possibilidade de haver instabilidade no sistema, devido à existência de fenômenos de não equilíbrio complexos e as propriedades que devem ser requeridas ao látex, o que torna a polimerização em emulsão um pouco complicada e sensível, tendo que requerer alguns cuidados para que o látex final apresente as características desejadas.

As vantagens da utilização da água são ainda mais acentuadas quando o polímero é aplicado diretamente na forma de látex, como é o caso de tintas, vernizes e adesivos. A qualidade da água utilizada também é importante, geralmente utiliza-se água deionizada para evitar a concentração de íons que possam interferir na iniciação e na ação do emulsificante.

2.2.2. Monômero

O principal componente na polimerização em emulsão é o monômero disperso em um meio emulsificado e um iniciador solúvel em água (ODIAN 2004). São moléculas de baixo peso molecular que reagem entre si para formar as macromoléculas (polímeros). São pouco solúveis em água e são os monômeros que darão todas as características do látex. Por isso que é muito importante fazer a escolha correta do monômero, é ele quem dará a resistência, a aplicabilidade e a estabilidade, dentre outras funções. Neste trabalho utilizou-se o acrilato de butila e o estireno como monômeros principais.

2.2.3 Emulsificante

O emulsificante tem um importante papel na polimerização em emulsão. Também chamado de surfactante, exerce duas principais funções que são essenciais para que a reação ocorra. Atuam como estabilizadores, mantendo a estabilidade coloidal das gotas de monômeros presentes no início do processo, durante a formação e também das partículas formadas (WANG et al., 2001). A outra função do emulsificante é a geração de micelas, local da nucleação e da geração de novas partículas.

Os emulsificantes são normalmente constituídos por moléculas que apresentam uma cadeia com um segmento hidrofóbico que é responsável pela sua adsorção na superfície da partícula do polímero e outro hidrofílico que é responsável pela estabilização da partícula. Eles ainda são classificados em três classes de acordo com o seu segmento hidrofílico, como: aniônico, catiônico ou não-iônico (EL-AASSER, 1997 SAYER 1999, CUNNINGHAM 2002).

Os surfactantes aniônicos são os mais empregados nos processos industriais, como dodecil sulfato de sódio (SDS), dodecil benzeno sulfato de sódio (SDBS) e lauril sulfato de sódio (SLS). O uso de emulsificantes catiônicos é menos comum na prática industrial. Emulsificantes não-iônicos são utilizados quando se objetiva um maior controle da morfologia e das propriedades finais das partículas de látex, devido à característica peculiar de o surfactante ficar particionado na gota de monômero, pela sua elevada afinidade com essa fase.

Em geral, nos processos em emulsão os surfactantes estão presentes acima da sua Concentração Micelar Crítica (CMC). Nessa condição, o excesso de emulsificante forma agregados, denominados de

micelas. As micelas são formadas para minimizar a energia livre da solução, provocando alterações em suas propriedades, como a viscosidade do meio. Na maioria dos casos, o valor da CMC fica na faixa de 0,001-0,1 mol.l⁻¹ e as micelas têm dimensão de 2-10 nm, sendo constituídas de 50-150 moléculas de surfactante. A concentração de micelas no meio contínuo depende da concentração empregada de emulsificante.

2.2.4 Iniciador

Os iniciadores utilizados nas reações de polimerização em emulsão geralmente são solúveis na fase aquosa e é a fonte de radicais livres. Com o aquecimento, inicia-se a decomposição e a geração de radicais a uma velocidade que depende da natureza química do iniciador que reagem com o monômero dissolvido na fase aquosa e nucleiam as micelas (BRIJMOHAN, 2005). A ação de decomposição do iniciador também depende do pH do meio e da temperatura do sistema.

Existem vários tipos de iniciadores, o mais comum e utilizado na polimerização em emulsão é o do tipo térmico. Os iniciadores do tipo térmico são substâncias que se decompõem formando radicais livres, quando são aquecidos. A temperatura de decomposição destes tipos de iniciadores varia de 50°C a 90°C. Os iniciadores térmicos mais utilizados na polimerização em emulsão são os sais persulfato de amônio, de potássio ou de sódio.

2.2.5 Aditivos

Na polimerização em emulsão, é muito comum se usar alguns tipos de aditivos, que servem para controlar o pH e manter a eficiência dos iniciadores (bicarbonato de sódio). Também são utilizados agentes de transferência de cadeia, que atuam por terminar radicais poliméricos em crescimento, formando um novo radical de tamanho reduzido. E ainda existem aditivos que são utilizados para o controle da massa molar do polímero final.

2.3 - PROCESSO DE PRODUÇÃO DE EMULSÕES ACRÍLICAS

A seguir será apresentado um estudo do processo para a obtenção dos látices, bem como, uma avaliação mais aprofundada de alguns fatores que afetam as suas características.

2.3.1 Processo industrial para a obtenção de emulsões acrílicas

Um processo químico é um conjunto de operações ordenadas em que se procede à transformação de substâncias em produtos finais diferentes. Um produto é diferente de outro quando tenha distinta composição, esteja em um estado físico distinto ou tenha alterado suas condições, propriedades e funcionalidades (SHREVE,R.N; BRINK Jr, 1997).

Vários processos são utilizados na polimerização em emulsão (batelada, semi-batelada e contínuo). Entre estes, o mais comum e o mais utilizado para a obtenção de látex acrílico é o semi-batelada, pois possibilita melhor flexibilidade operacional em relação ao processo contínuo e batelada. No processo semi-batelada várias variáveis podem ser manipuladas, por exemplo:

- Alimentação de monômero (puro, solução ou emulsionada), iniciadores, emulsionantes, colóides protetores e aditivos;
- Agitação mecânica (velocidade e tipo agitador);
- Temperatura (constante ou programável ao longo da reação);
- Composição e quantidade da carga inicial ao reator.

Este processo ainda apresenta certas vantagens interessantes na copolimerização em emulsão, para controlar a morfologia das partículas e para obviar parcialmente a deriva da composição do copolímero, que é observada na polimerização em batelada, principalmente devido às diferenças nas razões de reatividade e solubilidade em água entre os monômeros (PALMA, 2007).

O processo atualmente utilizado pela empresa onde o processo em estudo deve ser implementado pode ser visualizado pelo fluxograma mostrado na Figura 7, contendo as etapas das emulsões acrílicas para a obtenção.

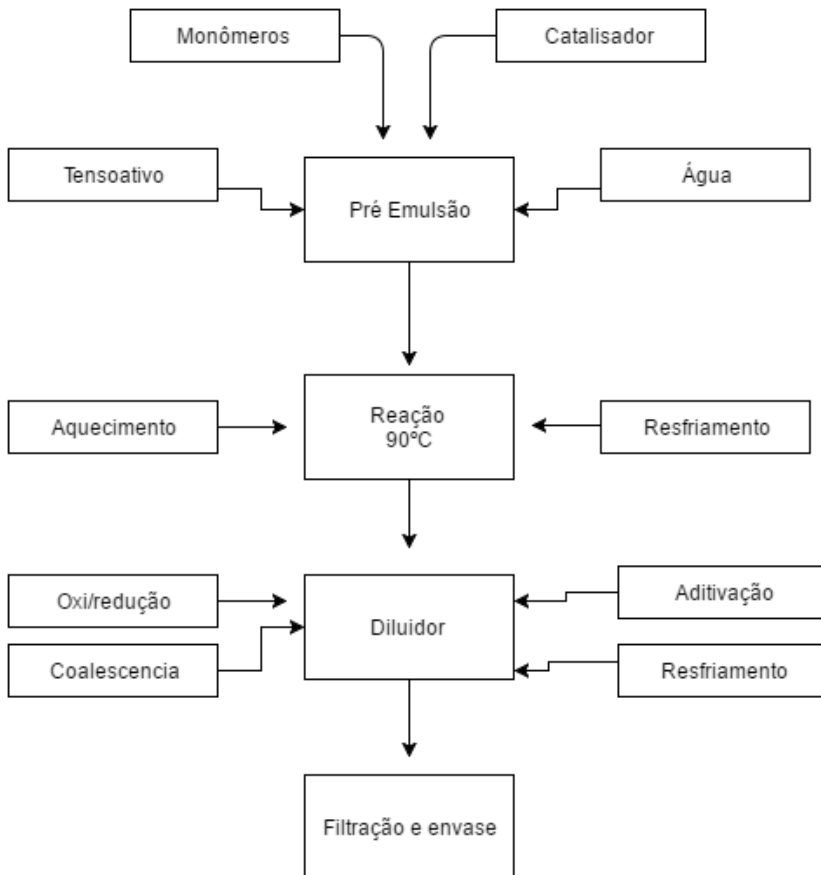


Figura 7 - Fluxograma de produção do látex. Fonte: desenvolvido pelo autor

Em um processo batelada, este copolímero seria fortemente heterogêneo. A mesma copolimerização num processo semi-batelada pode produzir um copolímero altamente homogêneo, uma vez que a taxa de alimentação dos monômero pode ser inferior à taxa de polimerização. A condição de privação é vantajosa para a copolimerização de acrilato de butila/ acetato de vinila devido às altas constantes de velocidade de propagação, mas pode levar a tempos de reação extremamente longos para sistemas com constantes de velocidade de propagação relativamente baixas, por exemplo, o sistema de acrilato de butil/estireno.

As velocidades de alimentação da pré-emulsão contendo os monômeros têm um efeito importante nas propriedades finais do látex, a conversão instantânea, a homogeneidade do copolímero e o diâmetro médio das partículas aumentam com o tempo de alimentação. O crescimento de tamanho de partícula ocorre predominantemente por coalescência de partículas menores com partículas maiores, bem como em menor extensão pela difusão de co-monômero da fase aquosa para as partículas de centro de crescimento onde ocorre a polimerização.

Para a obtenção do látex em estudo, o processo utilizado é o de semi-batelada que é o modelo já pré-estabelecido e de uso comum na indústria. Onde, basicamente é necessário para o processo um reator tipo batelada, um condensador para evitar a perda de monômeros, um tanque para pré emulsiornar os monômeros, uma geradora de vapor para fornecer o aquecimento, uma torre de resfriamento para controlar a exotermia e tanques de catalisador e soluções. A Figura 8 ilustra o processo e os equipamentos necessários para a produção industrial.

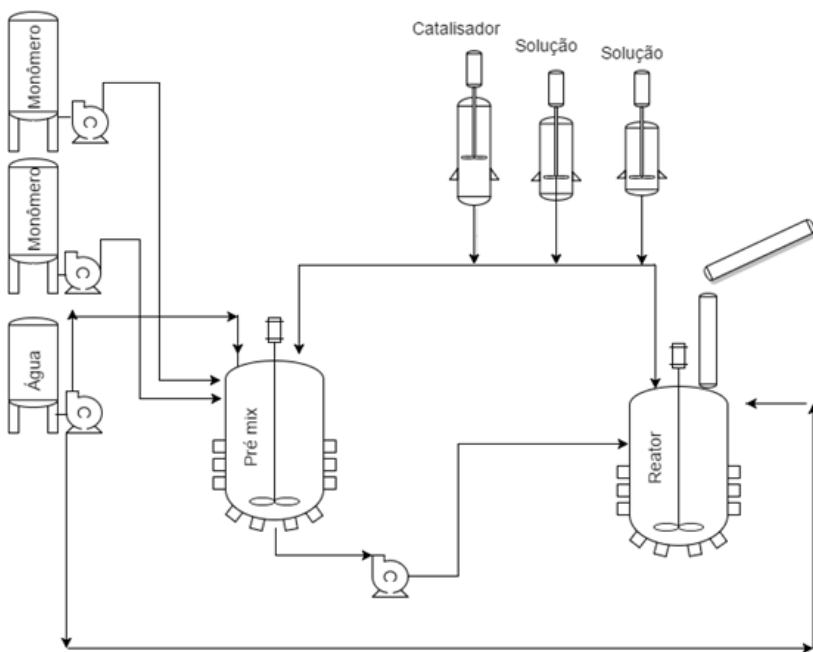


Figura 8 - Processo industrial produtivo com os seus respectivos equipamentos.

Fonte: desenvolvido pelo autor.

2.3.2 Tempos empregados para a polimerização

Quando a polimerização ocorre em processo semi-batelada tenta-se trabalhar em uma condição de velocidade de adição dos monômeros, iniciador e temperatura que garanta conversão instantânea dos monômeros em polímero. Trabalhando nesta condição de conversão instantânea também se evita que ocorra disparo de temperatura em função da elevada exotermia do meio que pode ocorrer em uma polimerização em batelada.

Os tempos empregados para se produzir às emulsões são estabelecidos mediante as propriedades requeridas de cada classe de produto, como acontece em qualquer processo de polimerização. Assim como a escolha da composição dos monômeros interfere nas propriedades de resistência (a água, intempéries), dureza, alcalinidade, o tempo de polimerização também influencia em alguns parâmetros que são fundamentais para a obtenção dos polímeros tais como estrutura molecular, tamanho das partículas, e curva de distribuição, peso molecular, viscosidade, estabilidade de estocagem na diluição, parâmetros estes que têm influência determinante nas propriedades finais. Por isto é de suma importância que se controle o tempo de forma geral para que se obtenham os resultados esperados na aplicação final do látex.

Na literatura não existe dados que indicam qual o tempo deve ser empregado para que a reação ocorra. É de conhecimento geral que um processo de polimerização em emulsão para a obtenção de emulsões acrílicas fica em torno de 8 a 9 horas divididas em etapas que serão discutidas a seguir.

Para compreender melhor as etapas que compõem todo o processo, neste trabalho e nas etapas foram divididas em quatro sendo que cada etapa tem um determinado tempo para que ela ocorra:

- Preparação da pré-emulsão e das soluções;
- Adição da pré-emulsão dentro do reator;
- Reação pós-adição;
- Aditivação final;

Na etapa da preparação da pré-emulsão e das soluções, onde é misturada a composição monomérica juntamente com o emulsificante, é preparada a solução de iniciador, a solução alcalinizante e a solução tampão leva-se em média uma hora.

Na etapa de adição da pré-emulsão (que é a etapa determinante no processo), é adicionado no reator em aproximadamente 3 horas e 30

minutos a composição monomérica juntamente com o emulsificante e o iniciador. É nesta etapa que toda reação ocorre. É a etapa mais importante de todo o processo em função de que toda a cinética de reação ocorre para formação do polímero.

Na etapa da reação pós adição, quando toda a pré emulsão foi adicionada ao reator, deixa-se mais uma hora em processo a temperatura de 90°C para que todo o monômero residual seja consumido, convertendo-o em polímero.

A aditivação final, onde são conferidos ao polímero pH, estabilidade, coalescência e oxirredução dura aproximadamente 2 horas.

O restante do tempo fica por conta do aquecimento e do resfriamento do reator, bem como, a transferência para o diluidor e a filtragem.

2.4 – SISTEMA DE AGITAÇÃO DO MEIO REACIONAL

A eficiência de um sistema que envolve reações químicas, está ligada a vários fatores que influenciam o resultado final, e um desses fatores é o sistema de agitação, onde o sucesso operacional do processo depende efetivamente da agitação. Tanques de misturas são muito utilizados pela indústria química, onde a eficiência da agitação tem um grande impacto na qualidade do produto e custo do processo. Na polimerização em emulsão, a agitação desempenha um papel fundamental, porque afeta diretamente a emulsificação do monômero, a transferência de massa entre as gotas e as partículas poliméricas, a nucleação e a transferência de calor. (ZUBITUR, 2001)

Porém, achar o modelo ideal torna-se um pouco empírico, pois envolve a resolução de vários fatores tais como torque do motor, posição dos impelidores, qual o melhor impelidor a se utilizar, quantidades de impelidores que se deve usar, velocidade de rotação, dentre outros fatores. Nestes casos, a simulação oferece ferramentas para modelar um processo ou um sistema, de tal forma que o modelo imite as respostas do sistema real numa sucessão de eventos que ocorram ao longo do tempo. (FREITAS FILHO, 2008)

A fluidodinâmica computacional tem um grande potencial para melhorar sistemas de agitação, permitindo aos engenheiros simular o desempenho de sistemas alternativos, tentando emparelhar parâmetros de operações, construção e as propriedades fluidas ou, então, otimizar sistemas reacionais já implantados na indústria. (SPOGIS, 2002)

No item 2.4.1 será apresentado alguns sistemas de agitação utilizados para a obtenção de emulsões acrílicas demonstrando as diferenças que existem em cada situação. E a análise se faz necessário, pois permite uma proposta mais adequada para o sistema em estudo. Não foi utilizado um modelo matemático ou um *Software* para investigar o sistema de agitação da empresa em questão, porém as análises foram feitas baseando-se em estudos onde a CFD foi bem aprofundada.

Como foi mencionada, a CFD vem auxiliando o entendimento dos processos de escoamento em tanques agitados e tem ganhado nos últimos anos um espaço considerável para a resolução de certo problemas relacionados a sistema de agitação, porém vale salientar que a CFD não substitui a fluidodinâmica experimental, deste modo, nesta dissertação será apresentado um estudo experimental e prático das modificações no sistema de agitação sugeridas pelo autor para um reator tipo batelada utilizado para produzir emulsão acrílica.

2.4.1 Tipos de impelidores

Um impelidor muitas vezes faz o seu trabalho como se fosse uma bomba no meio reacional e algumas vezes o seu desempenho e prejudicado pela forma com que ele produz o vórtice ou a maneira com que ele conduz o fluxo. No entanto, pode-se melhorar a quantidade de fluxo ou cisalhamento gerado por um impulsor em constante consumo de energia e torque alterando o seu design. (FASANO, 1994)

Como já foi mencionado neste trabalho, para se achar o tipo de impelidor ideal para um determinado sistema, precisa-se conhecer algumas características que envolve todo o contexto do sistema tais como largura da pá, diâmetro do tanque, relação altura diâmetro (D/H), diâmetro interno do tanque etc.

Quando se projeta um sistema de agitação onde se considera a atuação de impelidores, as forças de superfície são as forças de interesse. Na dinâmica dos fluidos são encontradas tanto forças superficiais quanto forças de massa, as superficiais atuam no contato direto e as forças de massa não possuem contato físico e são distribuídas por todo o volume do fluido como exemplo as forças gravitacionais. (FOX, 1992)

Impelidores tipo radial produz uma dispersão mais eficiente que os impelidores tipo hélice, com caráter de bombeamento, conferindo

uma distribuição no tamanho de partícula mais homogênea. (ROMANO, 2008)

Os impelidores mais comuns utilizados pelas indústrias químicas são: tipo âncora, turbina de Rushton, pás retas inclinadas e hélice naval.

O impelidor do tipo âncora causa um fluxo tangencial e é mais utilizado em tanques onde são produzidos produtos com alta viscosidade, o tempo de mistura deste tipo de impelidor é um pouco maior em relação aos outros.



Figura 9 - Impelidor tipo ancora (QUEIROZ, 2009).

Impelidor tipo turbina de Rushton sua geometria é responsável pela criação de dois vórtices atrás de cada lâmina. Este tipo de impelidor é muito eficiente para a dispersão de líquidos imiscíveis ou gases em baixas concentrações. A sua rotação produz um fluxo na direção radial causando duas recirculações distintas, uma abaixo e outra a cima do impelidor. Uma desvantagem é o seu alto consumo de energia.



Figura 10 - Turbina de Rushton com seis pás (Fonte: desenvolvida pelo autor)

Impelidores tipo pás retas inclinadas são os mais utilizados dentro das indústrias. Possuem baixo custo de operação e são bem eficientes tanto em fluxos turbulentos quanto laminar. Possui um bom

desempenho para suspensão de sólidos e geram um fluxo axial. É muito utilizado para aplicações com alta variação de viscosidade, causando variações no meio em curtos espaços de tempo.

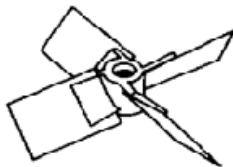


Figura 11 - Impelidor tipo pá reta inclinada com quatro pás a 45° (Fonte: desenvolvida pelo autor)

Impelidor tipo hélice naval possui formato de hélice de naval. A utilização característica deste tipo de impelidor é em líquidos de baixa viscosidade e sistemas de pequenos portes.

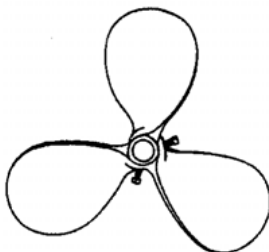


Figura 12 - Impelidor tipo hélice naval (Fonte: McCabe)

2.4.2 Impelidores e padrões de fluxo

Os impelidores são os responsáveis pelos padrões de fluxo nos vasos. São classificados de acordo com o regime de mistura, sendo seus diâmetros e outras características geométricas responsáveis pela caracterização do fluxo gerado e a capacidade de mistura. Estes fluxos mencionados acima geram forças que movimentam o meio através de três tipos de movimento: axial, tangencial e radial.

Os impelidores que geram o fluxo radial impulsionam o volume do fluido contra as paredes do tanque, são impelidores com alto consumo de potência, maior capacidade dispersiva e são mais agressivos ao produto. São mais utilizados em processos onde se necessita uma dissolução de sólidos ou tanques com níveis mais baixos de líquidos.

Como exemplos destes tipos de impelidores pode-se citar as turbinas de Rushton, Smith e impelidores de pás retas. A Figura 13 mostra o fluxo radial causado por estes tipos de impelidores.

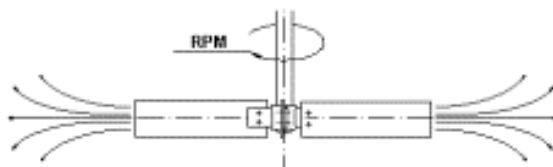


Figura 13 - Fluxo causado pelo impelidor radial (Fonte: SPOGIS, 2007)

Uma simulação realizada com o software CFX 4.4 pode mostrar as regiões de fluxo principal gerado pelos impelidores radiais. As Figuras 14 e 15 geradas por esta simulação proporcionam um melhor entendimento.

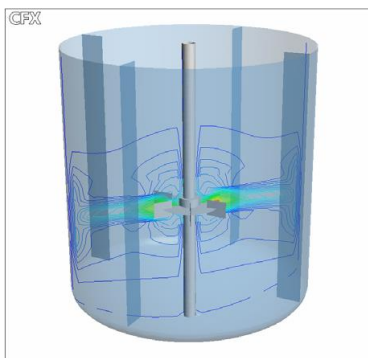


Figura 14 - Exemplo de fluxo radial (Fonte: SPOGIS, 2007).

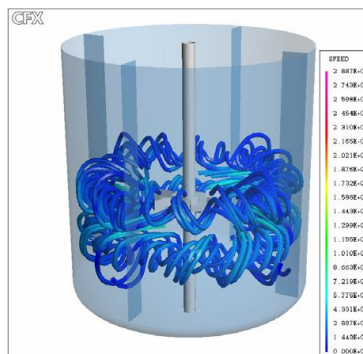


Figura 15 - Vórtice formado (Fonte: SPOGIS, 2007).

Os impelidores que geram fluxo axial impulsionam a massa líquida para o fundo do tanque. São impelidores que apresentam um consumo baixo de energia e geram bom nível de mistura em todo o volume do tanque, possuem baixa agressividade e diminuem a incidência de zonas estagnadas. São geralmente utilizados em processo agitados tais como mistura de produtos líquidos, transferência de calor. Os tipos de impelidores axiais são pás retas inclinadas, impelidor KPC. A Figura 16 mostra o fluxo axial causado por estes tipos de impelidores.

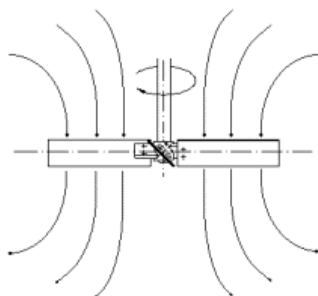


Figura 16 - Fluxo causado pelo impelidor axial (Fonte: SPOGIS, 2007)

Uma simulação realizada com o software CFX 4.4 pode mostrar as regiões de fluxo principal gerado pelos impelidores axial. As Figuras 17 e 18 geradas por esta simulação permite um melhor entendimento.

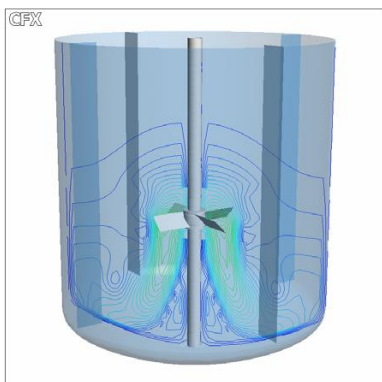


Figura 17 - Exemplo de fluxo axial
(Fonte: SPOGIS, 2007)

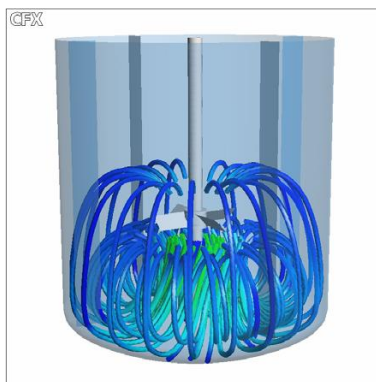


Figura 18 - Vórtice formado
(Fonte: SPOGIS, 2007)

Como se pode visualizar, todo o meio reacional encontra-se em movimento paralelo ao eixo e sendo deslocado para o fundo do reator. Fluxo tangencial são causados por impelidores que operam frequentemente em regime lamina, sendo utilizados para misturar produtos com alta viscosidade, normalmente acima de 50 Pa.s. Não produzem movimento radial ou axial, mas sim impulsionam a massa em movimento circular lento e paralelo ao redor da parede do tanque. São impelidores com um alto consumo de energia e devido as suas características exigem acionamento de alto torque e, por conseguinte, de

alto custo de investimento. A Figura 19 mostra o fluxo tangencial causado por estes tipos de impelidores.

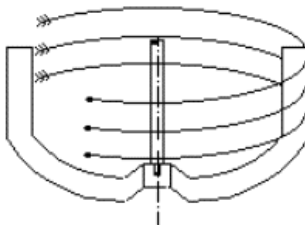


Figura 19 - Fluxo causado pelo impelidor tangencial (Fonte: SPOGIS, 2007)

Uma simulação realizada com o software CFX 4.4 pode mostrar as regiões de fluxo principal gerado pelos impelidores tangenciais. (Figuras 20 e 21)

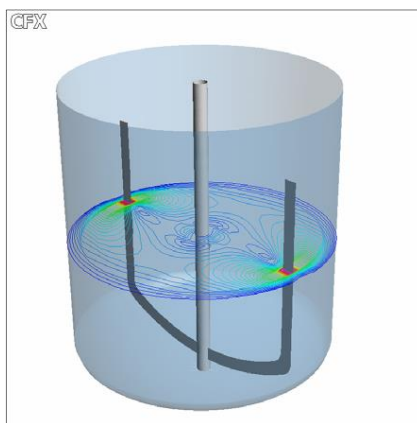


Figura 20 - Exemplo de fluxo tangencial (Fonte: SPOGIS, 2007)

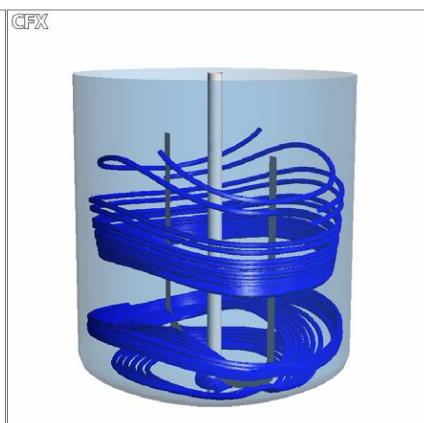


Figura 21 - Vórtice formado (Fonte: SPOGIS, 2007)

Observa-se neste tipo de impelidor que a massa apenas percorre paralelamente as paredes do tanque, deixando a massa que está no centro do eixo praticamente parada.

3 - MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAL

Neste capítulo são apresentados os materiais, métodos e os equipamentos utilizados na realização das reações, bem como, as etapas empregadas no processo de polimerização e a construção do agitador ideal para a reação.

3.1.1 Reagentes

Para a reação do copolímero foram utilizados reagentes comercialmente disponíveis no mercado, e foram utilizados sem qualquer tipo de purificação. Foi utilizada apenas água deionizada para evitar qualquer tipo de contaminantes e para manter a repetibilidade dos ensaios. Os reagentes utilizados na polimerização foram:

Monômeros

- Estireno (S – fornecido pela empresa UNIGEL, contendo 50 ppm de inibidor terciário butil catecol);
- Ácido acrílico (AA – fornecido pela empresa BASF);
- Acrilato de butila (AB – fornecido pela empresa BASF, contendo 55ppm de metil-etil-hidroquimona.

Emulsificante

- Hostapal BVQ 9 (Nonil-fenol etoxilado com matéria ativa de 35% com grau de etoxilação de 25 EO. Emulsificante iônico, fornecido pela empresa Clariant.

Iniciador

- Persulfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Fornecido pela empresa Vetta Quimica).

Aditivos

- Acrilamida (modificador de reologia – fornecido pela empresa ARATROP);
- Bicarbonato de sódio (Regulador de pH – fornecido pela empresa B&L);
- Hidróxido de amônia 45% (Alcalinizante – fornecido pela empresa AMONEX DO BRASIL);
- Optifilm™ enhancer 300 (Agente de coalescência – fornecido pela empresa Eastman).

3.1.2 Equipamentos e formulação padrão

3.1.2.1 Unidade Reacional

Para a realização dos experimentos de polimerização, foi montada uma unidade experimental conforme mostra a Figura 22. Toda a unidade e o esquema da montagem foram desenvolvidos conforme informações obtidas nas literaturas e em trabalhos já realizados pelo autor e de conhecimento já empregados.

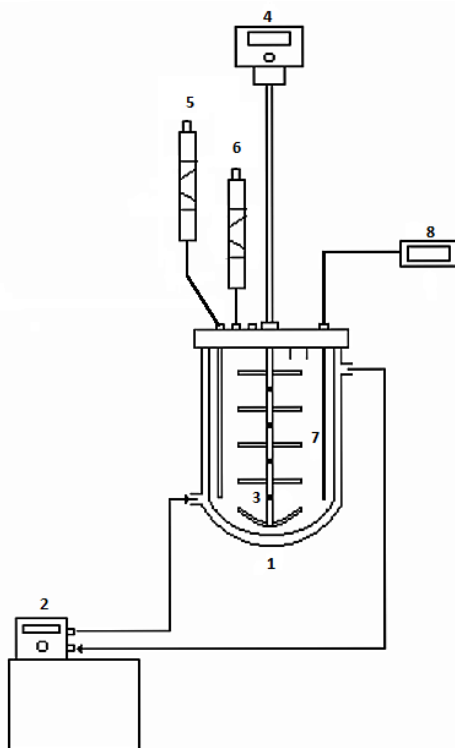


Figura 22 - Unidade experimental composta por: 1 - reator de 1500 ml com camisa, 2 - banho termostático, 3 - impelidor - 4 agitador mecânico, 5 - funil de adição da pré-emulsão, 6 - condensador, 7 - termopar, 8 - indicador de temperatura. Fonte: desenvolvida pelo autor.

O reator utilizado para a polimerização foi um reator de vidro borosilicato, encamisado com capacidade para 1,5 litros, com tampa de

vidro que possui entradas para a alimentação, retirada de amostras, agitador e condensador. O agitador mecânico da marca Marconi que possui velocidades reguláveis que variam de 70 a 300 RPM, possibilitando ajuste de rotação no decorrer da reação. Um condensador de cinco bolas para evitar e reduzir a perda de monômeros por evaporação. Um medidor de temperatura constituído por um termo resistor tipo PT-100. Um banho termostático com controle de temperatura e sistema de circulação para a troca térmica na camisa do reator. Balança analítica, marca Gehaka, modelo BG4000. Funil de adição graduado, de 500 ml para a adição da pré-emulsão. Uma bureta de 20 ml para a coleta das amostras

3.1.2.2 – Impelidores

Foram confeccionados dois modelos de impelidores para realizar os experimentos. Um impelidor semelhante ao utilizado atualmente e outro proposto com base nos estudos realizados. Figuras 23 e 24.



Figura 23- Impelidor tipo ancora utilizado pela empresa. Fonte: desenvolvida pelo autor.



Figura 24 - Impelidor tipo pá reta inclinada - modelo proposto. Fonte: desenvolvida pelo autor.

3.1.2.3 - Formulação

A formulação base utilizada nos experimentos foi baseada em formulações obtidas de trabalhos já conhecidos, as quais foram polimerizadas, emulsões de acrilato de butila e monômero de estireno, com o intuito de se estudar e compreender melhor o processo que envolve a obtenção destes tipos de polímeros. Como propostas de mudança, foram sugeridos, tempos diferentes de adição da pré-emulsão, tempo pós adição da pré emulsão e os tempos de aditivação final. Também foi proposto um novo modelo de agitação, melhorando-se assim a mistura do meio racional, visando deixar a reação mais homogênea, possibilitando melhorias às características do polímero. A Tabela 1 mostra a fórmula base da emulsão utilizada neste trabalho.

Tabela 1 – Fórmula base para a polimerização do látex

Reagente	Quantidade (g)
Água deionizada	701,23
Hostapal BVQ 9	33,6
Monômero de estireno	355,5
Acrilato de butila	337,5
Ácido acrílico	10,8
Acrilamida	26,4
Silquest 171	3,0
Persulfato de amônio	3,6
Bicarbonato de sódio	1,5
Rongalit	0,45
Trigonox	0,765
Hidróxido de amônia	8,25
Bactericida	2,25
Coalescente	15
Anti espumante	0,15

3.2 MÉTODOS

3.2.1 - Procedimento experimental

O procedimento experimental é dividido em três etapas: a preparação da pré-emulsão, a reação de polimerização e por fim, a preparação das soluções de aditivação final.

3.2.1.1 - Preparação da pré-emulsão

Em um Becker de 2 litros, foi preparada a pré-emulsão, carregando 61% da carga inicial da água. Em seguida adicionou-se 80,4% em peso do emulsificante agitando por 2 minutos.

A esta solução misturou-se, o acrilato de butila e em seguida o monômero de estireno, adicionando-os vagarosamente. No final desta mistura, juntou-se o ácido acrílico, acrilamida, silquest 171 e bicarbonato de sódio. A pré-emulsão foi agitada a uma rotação de 75 RPM por 30 minutos.

Os reagentes da carga inicial do reator foram pesados, além dos reagentes que foram adicionados no decorrer da reação.

O banho termostatizado foi acionado e o set-point foi ajustado para a temperatura de reação, que varia de 88 a 90 °C.

3.2.1.2 - Preparação das soluções

Antes de iniciar a etapa de reação, as soluções dos aditivos que foram adicionadas ao final da reação foram previamente pesadas e separadas. As soluções foram preparadas com 0,14% de água deionizada.

3.2.1.3 – Reação

Antes de iniciar a reação, foi necessário calcular a quantidade de pré-emulsão que ia ser adicionada aos poucos dentro do reator. Este tempo de adição da pré-emulsão é o tempo que buscando otimizar neste trabalho. O funil de adição foi ajustado numa escala de cinco em cinco minutos, calculando a quantidade em ml que deve entrar nestes intervalos.

O reator foi carregado com a carga inicial da água, sob agitação constante de 70 RPM até que a temperatura da água atingisse a temperatura de reação de 85°C. Quando o reator atingiu a temperatura do set-point, 19,6% do emulsificante e 6% em peso da pré-emulsão foi carregada no reator. Por 2 minutos essa mistura foi agitada e em seguida adicionou-se 16% em peso do iniciador. Nesta etapa, o aquecimento foi suspenso e aguardou-se a exotermia da reação. A adição do iniciador provocou mudança de cor do meio reacional saindo de branco para azul perolizado demonstrando o início da reação. Quando, finalizada a exotermia o banho termostático foi religado e foi retomada a adição da pré-emulsão.

Foram retiradas amostras para análise de conversão de monômero por gravimetria, e periodicamente a adição da pré-emulsão foi corrigida controlando a vazão, a fim de manter constante a entrada no reator. Quando 70% da pré-emulsão foi adicionada, a rotação do agitador foi aumentada para 90 RPM.

A cada 15 minutos a temperatura do meio reacional foi aferida, tendo em vista que a reação se comporta de uma maneira exotérmica, e não pode ultrapassar de 90°C. Caso ocorra, o sistema deve ser resfriado para a temperatura de reação. Após o término da adição da pré-emulsão, manteve-se por mais uma hora o processo em reação, a fim de reagir todo o monômero residual que ainda falta reagir. Após 4 horas e 30

minutos de reação, foi dado início o resfriamento para as etapas de aditivação e finalização da reação. Após o final da reação, a agitação e o resfriamento são cessados, foi descarregado o reator passando a emulsão por um filtro de malha #125 e o produto foi preparado para as análises de caracterização.

3.2.2 Caracterização da emulsão

3.2.2.1 - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia no infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção, na qual a energia absorvida se encontra na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Como as demais técnicas espectroscópicas, ela pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra.

Para caracterização química das emulsões foi realizada a análise em espectrofotômetro de infravermelho da marca Shimadzu, aplicando o material sobre pastilha de KBr para formação do filme pós secagem do solvente. A faixa analisada foi de 4000 a 400 cm^{-1} . O equipamento utilizado está alocado no Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

3.2.2.2 - Conversão por gravimetria

A conversão do monômero foi medida por gravimetria, a qual consiste da razão entre a massa de polímero presente no reator e a massa de monômero alimentada. A massa de polímero é calculada a partir do resíduo seco obtido pela evaporação de uma amostra de látex em estufa (com ventilação forçada a 50° C). A análise gravimétrica consiste em determinar a massa de polímero presente em uma amostra para poder calcular a conversão. Para tanto, uma placa de Petri tem sua massa pesada (m_0). Após tarar a balança, adiciona-se a amostra do reator (aproximadamente 1,5 g) e pesa-se (m_1). Armazena-se a placa em estufa a uma temperatura elevada por 3 horas e 30 minutos até que a massa fique constante. Após esse procedimento a placa é pesada pela última vez (m_2). (Equação 18)

$$C = \frac{m_2 - m_0}{m_1} \quad (18)$$

3.2.2.3 - Teor de sólidos

O teor de sólidos das amostras foi analisado por um determinador de umidade da marca Quimis modelo 0533M2. Pesa-se aproximadamente 1 grama de amostra diretamente na balança acoplada ao equipamento. Ao final de um tempo pré-estabelecido pelo equipamento, tem-se o valor do sólido.

3.2.2.4 - Potencial zeta

A estabilidade das amostras, medidas pelo potencial zeta, foram analisadas pelo Stabino®, da marca Microtrac que determina a carga e o ponto isoelétrico em soluções aquosas. Além da atração de Van-der-Waals a carga das partículas como um parâmetro eletrostático da interface tem grande influência no comportamento de uma suspensão de colóide ou nanopartícula. Quase toda a superfície tem íons que olham para fora da superfície e produzem um campo eletrostático. As partículas que são pequenas são facilmente interagidas com qualquer outra interface. A atração de Van-der-Waals e as forças eletrostáticas são as interações dominantes entre as interfaces. Van der Waals é responsável pela coagulação da dispersão, se nenhum outro efeito de repelir está presente. Através da análise do potencial zeta pode-se verificar o *pot life* das emulsões. O equipamento utilizado encontra-se alocado no Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

3.2.2.5 - Cromatografia gasosa (CG)

Para a análise de monômero residual, as amostras foram analisadas por cromatografia gasosa (Shimadzu GC-2010 com detector de ionização de chama). O equipamento encontra-se no Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Nas Tabelas 2 e 3 estão resumidas as condições de análises e as especificações das colunas utilizadas nas análises das emulsões.

Tabela 2 - Condições empregadas no cromatógrafo.

Condições	Estireno/BA
Temperatura do injetor (°C)	200
Temperatura do detector (°C)	220
Rampa de aquecimento da coluna	100 °C (2min)
	150 °C (10 °C·min ⁻¹)
	(3 min)
Tempo (min)	10
Razão Split	1:10
Coluna	CP-Wax 52 CB
Fluxo na coluna (mL·min ⁻¹)	0,49

Tabela 3 - Característica da coluna cromatográfica empregada.

Coluna	Comprimento (m)	Diâmetro interno (mm)	Espessura da parede (µm)
CP-Wax 52 CB	50	0,25	0,20

O tempo de retenção para o acrilato de butila foi de 8,246 minutos e para o monômero de estireno foi de 9,240 minutos.

3.2.2.6 - Espalhamento Dinâmico de Luz

Para a análise do tamanho de partículas, foi utilizado um analisador de tamanho de partículas por espalhamento dinâmico de luz (DLS) modelo Nanoflex da marca Microtrac. A técnica do espalhamento dinâmico de luz permite determinar o diâmetro das partículas através da medida da taxa de difusão das partículas através do fluido. Para medir a taxa de difusão, a amostra é iluminada por um feixe de laser. A luz espalhada pelas partículas é captada por um cabo de fibra ótica colocada em um determinado ângulo e transmitida para o tubo fotomultiplicador e o pulso amplificador/discriminador, onde é transformada em um sinal elétrico. As análises foram realizadas no Laboratório de Otimização e Controle de Processos – LCP, localizado no Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.

3.2.2.7 - Resistência a Abrasão Úmida

Esta análise tem como objetivo medir a resistência à lavagem e ao esfregamento da tinta aplicada. Indiretamente, mede também a força de coesão entre as partículas de pigmento. De modo geral, tintas formuladas com teores insuficientes de veículos apresentam baixa resistência a lavabilidade. O teste foi realizado conforme norma NBR14940. Após o período de secagem colocar a cartela no equipamento com um calço, adicionar 5mL de água, 10g de pasta abrasiva e utilizar uma escova agressiva para proceder o teste.

Os resultados segundo os parâmetros exigidos pelo Programa Setorial da Qualidade - PSQ são os seguintes:

- Tinta Premium – 100 ciclos com pasta abrasiva e escova agressiva.
- Tinta Standard – 40 ciclos com pasta abrasiva e escova agressiva.
- Tinta Econômica – 100 ciclos sem pasta e com uma escova macia.

3.2.2.8 - Viscosimetria

A viscosidade das amostras de tintas foi analisada por meio da utilização de um viscosímetro do tipo KU, próprio para análise de tintas, com sensor de cisalhamento do tipo pá da marca BrasEq. Indica diretamente em seu visor as leituras em unidades Krebs (KU) ou gramas. O modelo utilizado possui velocidade fixa em 200 rpm que elimina a necessidade de combinação. Compatível com a metodologia ASTM D562. E as amostras das emulsões foram analisadas através de um viscosímetro brookfield modelo RVDV-I Prime com conjunto de spindle RV.

3.2.2.9 - pH

O pHmetro ou medidor de pH é constituído basicamente por um eletrodo e um circuito potenciômetro. A temperatura deve ser medida com um termopar diretamente conectado ao pHmetro ou um termômetro separado junto ao eletrodo. Esse aparelho permite converter o valor de potencial do eletrodo em unidades de pH. Ao ser submerso na amostra, o eletrodo gera milivolts que são convertidos para uma escala de pH. Para o funcionamento ideal do pHmetro é necessária a calibração do

aparelho com as soluções tampões, indicadas pelo fabricante, dentro da faixa desejada (7-4 ou 7-10), sempre começando com a solução de pH 7. A temperatura de análise das amostras foi estabelecida em 25° C e as calibrações foram obedecidas. O pHmetro de bancada utilizado foi o da marca Analion, modelo 400A.

3.2.2.10 - Densidade

A densidade foi medida por meio de um picnômetro, seguindo a norma ASTM d 1475. O picnômetro utilizado foi em latão polido de 100 mL.

4.2.2.11 - Estabilidade de armazenamento

A estabilidade de armazenamento da emulsão é realizada retirando duas amostras, uma amostra é deixada na estufa a 60°C durante 7 dias e a outra amostra é deixada a temperatura ambiente. As amostras devem ao final dos 7 dias apresentar os mesmos aspectos.

3.2.2.12 - Cobertura seca (razão de contraste)

Esta análise é realizada, conforme a norma NBR - 14940:2010, de cobertura seca. Consiste em aplicar a tinta em análise sobre uma cartela, mensurando as demãos em um e acompanhando a razão de contraste entre as cores branca e preta.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos com as reações realizadas e as caracterizações feitas nas amostras.

4.1 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1.1 - Otimização do tempo de reação

Inicialmente buscaram-se rotas alternativas mais rápidas para sintetizar a emulsão, tentando diminuir o tempo das etapas que compõem o processo. Com base na proposta de otimizar o tempo de reação, foram realizados oito experimentos, onde buscou-se variar o tempo de adição da pré-emulsão, pós adição e implantar a mudança no sistema de agitação.

A primeira reação (R01) foi feita conforme é produzida hoje na empresa, utilizando os mesmos tempos e o mesmo modelo de impelidor.

Na segunda reação (R02) foi carregando o reator com todos os reagentes, sem fazer a pré-emulsão e sem adicioná-la em 3 horas e 30 minutos. Já era de conhecimento que a reação é uma reação exotérmica então se esperava alta liberação de calor e elevação da temperatura do meio reacional. Entretanto, quando a temperatura do reator alcançou 85 °C, a reação foi muito mais violenta do que se esperava e a temperatura alcançou 120 °C, resultando em uma emulsão com grumos e coágulos. Foram feitas outras tentativas baseando-se na técnica empregada da polimerização em solução e massa, utilizando reação tipo batelada, porém os resultados foram os mesmos alcançados com o primeiro experimento.

A terceira reação (R03) foi similar à segunda, porém o processo de aquecimento foi modificado. Quando a temperatura do meio reacional alcançou 50 °C iniciou-se um controle de temperatura x tempo, ajustando o *set point* do banho de 5°C em 5°C em 5 em 5 minutos, até atingir 85°C, temperatura na qual a reação tem início. Já na primeira hora de reação, ocorreu um aumento brusco na viscosidade da emulsão, muita formação de grumos e elevada exotermia, atingindo a temperatura de 115 °C, provocando desestabilidade e perda da reação.

Na quarta reação (R04), foi alterado o processo de adição do iniciador. O reator foi carregado com os monômeros, emulsificante e água. Quando a temperatura do meio reacional alcançou 85 °C, adicionou-se então, a solução de iniciador. Quando se iniciou a reação

de exotermia, a temperatura começou a subir rapidamente chegando a dar picos de 100 °C. Após o término da exotermia, já se visualizava grumos dentro do reator.

Os resultados obtidos com as reações R02 a R04, vão de encontro com as informações sobre cinética e exotermia da polimerização em emulsão. Deve-se respeitar o tempo para que as reações ocorram sem haver prejuízo da emulsão. Como todos os reagentes foram adicionados de modo acelerado, provocou-se a entrada de vários radicais livres nas partículas poliméricas ou nas micelas ativas que estavam em formação, provocando imediatamente a terminação bimolecular, fazendo com que os radicais reagissem instantaneamente com o macro radical resultante da polimerização iniciada pelo primeiro radical, causando a terminação da reação e a elevação da exotermia.

Nos experimentos seguintes, a cinética da reação foi respeitada, porém, buscou-se a otimização no tempo que compõem as etapas de adição da pré-emulsão e pós adição. Foram estabelecidas três alterações nos tempos conforme os ensaios R05, R06 e R07. No experimento R08 foi realizada a mudança na agitação do reator.

Na quinta reação (R05) foi adicionado a pré-emulsão em 2 horas e meia e mantido somente 30 minutos pós-adição. Na sexta reação (R06) foi adicionada a pré-emulsão em 3 horas e não foi mantido o tempo pós adição. Na sétima reação (R07) foi adicionada a pré-emulsão em 3 horas e mantido por 30 minutos pós-adição. A oitava reação (R08) foi realizado o experimento com o novo sistema de agitação. O ensaio foi realizado com o impelidor tipo pá reta inclinada, e foram respeitados todos os tempos conforme o padrão (R01).

4.2 - CARACTERIZAÇÃO DAS EMULSÕES

4.2.1- Estabilidade

As quatro reações (R05, R06, R07 e R08), apresentaram durante a síntese, comportamento estável, assemelhando-se ao padrão (R01). A reação foi levada até o final e todas as etapas do processo foram finalizadas. As amostras dos quatros experimentos foram analisadas, e comparadas com o experimento R01 (formulação padrão).

Os resultados com o teste de estabilidade mostraram que a alteração no tempo de adição e pós-adição, prejudicaram a estabilidade de armazenamento das amostras. Conforme Figura 25, os experimentos R05, R06 e R07 apresentaram alteração na estabilidade em dois dias de teste. As principais características que foram alteradas foram à viscosidade do látex, o aparecimento de grumos, e o endurecimento, deixando as emulsões sem condições de serem utilizadas.

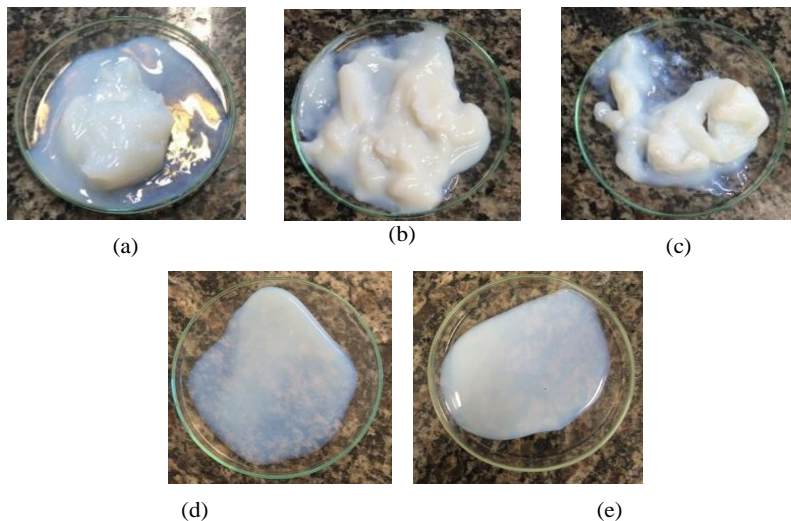


Figura 25 – Amostras dos látex após o teste de estabilidade de armazenamento. (a) R05, (b) R06, (c) R07, (d) R08, (e) R01.

As amostras também foram submetidas a análise do potencial zeta, que é um indicador útil e pode ser usado para prever e controlar a estabilidade de suspensões ou emulsões coloidais. Quanto maior o potencial zeta mais provável que a suspensão seja estável, pois as partículas carregadas se repelem umas às outras e essa força supera a tendência natural à agregação. A determinação do Potencial zeta é bastante indicada para a otimização de formulações de suspensões ou emulsões, previsão da estabilidade das formulações e diminuição do tempo necessário para triagem de formulações. A Figura 26 mostra as regiões do zeta onde os colóides são estáveis e instáveis.

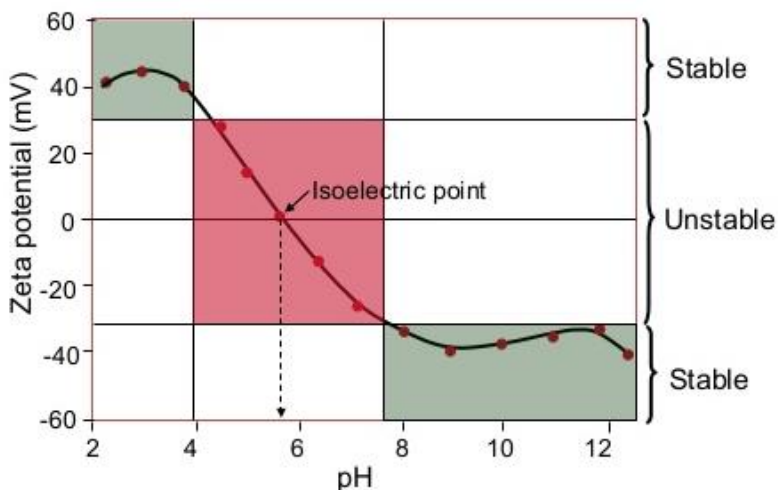


Figura 26 - Regiões do zeta onde as emulsões são estáveis (Fonte: Abd Karim Alias, 2013).

De acordo com os resultados do potencial zeta é possível verificar que a estabilidade das emulsões ficou prejudicada com a alteração nos tempos de adição e pós adição da pré-emulsão. Conforme as regiões apresentadas na Figura 26 os valores de zeta encontrados para as experiências R05, R06 e R07 estão na região de instabilidade, já os valores para o R01 e R08 estão na região de estáveis. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultado do potencial zeta.

Amostras	Valor do Zeta (mV)
R01	-98,0
R05	-25,7
R06	-30,9
R07	-38,8
R08	-105,8

4.2.2 – Conversão e Tamanho médio das partículas

A análise dos resultados de conversão e tamanho de partícula são apresentados nas Figura 27 a 30.

A análise de conversão por gravimetria (Figuras 27 e 28) mostrou que as alterações nos tempos de reação, não provocou mudança significativa na conversão dos monômeros. Todos os quatros experimentos apresentaram comportamento semelhante ao padrão.

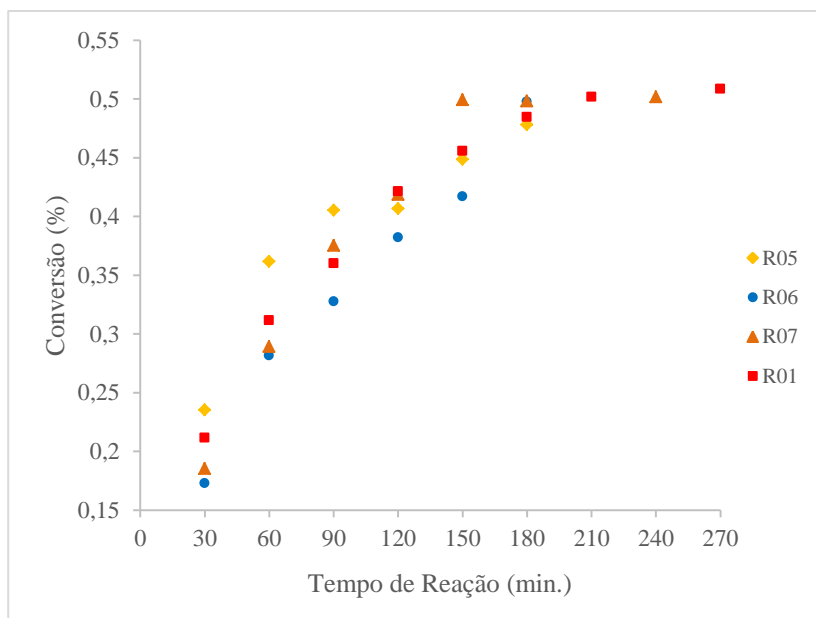


Figura 27 - Resultados experimentais das análises de conversão das reações R05, R06, R07 e R01.

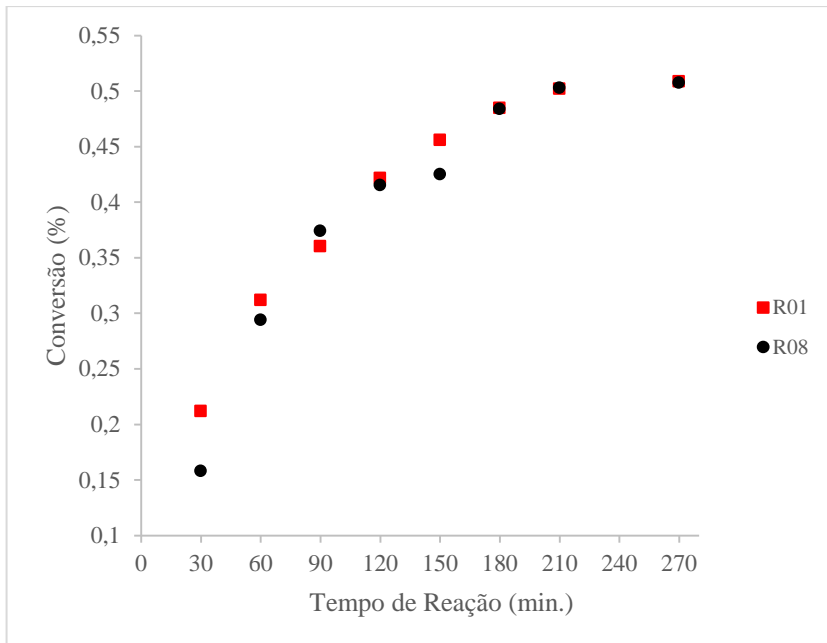


Figura 28 - Resultados experimentais das análises de conversão das reações R01 e R08.

Os resultados obtidos com a análise do diâmetro médio das partículas mostraram que nos experimentos onde o tempo de reação foi alterado, o tamanho médio das partículas ficou inferior para este tipo de emulsão, em que o aceitável é de 50 a 100 nm. Esta diminuição no tamanho médio das partículas, está atrelada a quantidade de pre-emulsão adicionada ao reator. Quando o tempo de adição foi otimizado, a velocidade de reação e adição é aumentada, causando um desbalanceamento na entrada de radicais dentro da micela ativa e aumentando a quantidade de monômero livre no meio racional. Esta quantidade de monômeros livres, ocasiona um alto consumo de emulsificante em determinados tempos e como o consumo é maior tem-se a diminuição da concentração de emulsificante no meio e quanto menor a concentração menor tende a ser o tamanho das partículas.

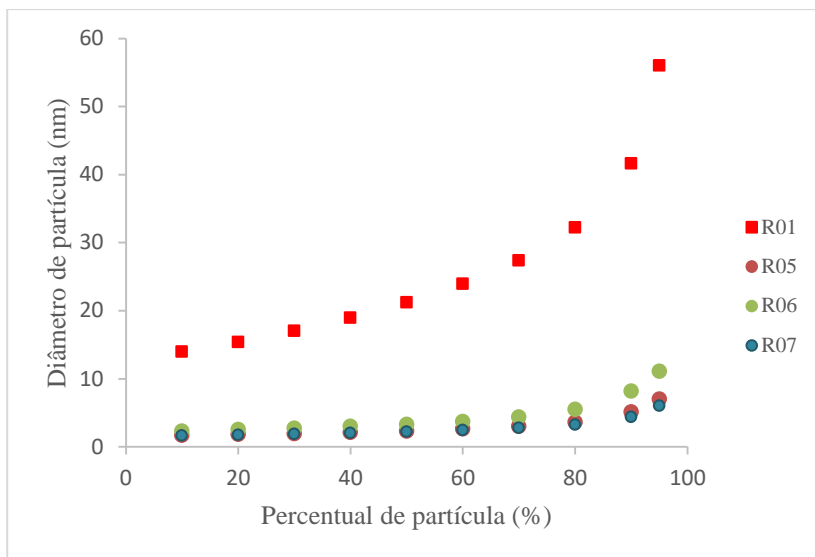


Figura 29 - Resultados experimentais das análises de tamanho de partícula das reações R01, R05, R06 e R07.

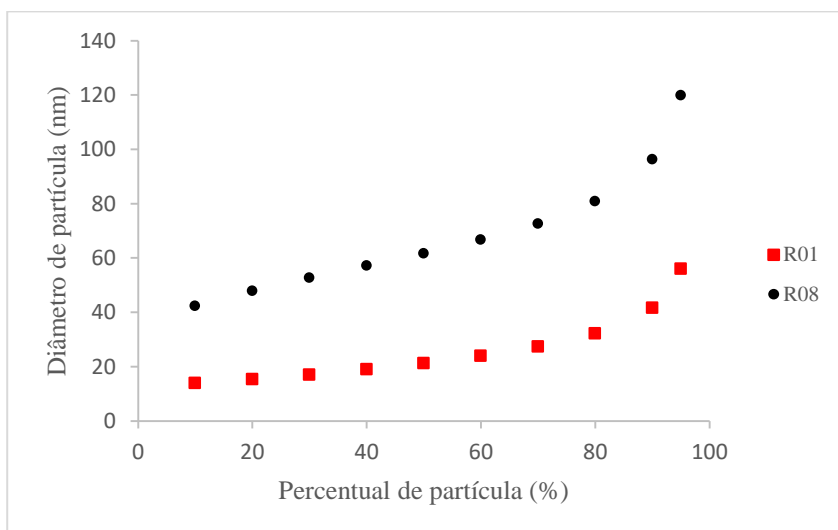


Figura 30 - Resultados experimentais das análises de tamanho de partícula das reações R01 e R08.

4.2.3 - Composição química

Através da análise de FTIR pode-se observar que o experimento R08 apresentou um espectro semelhante ao da emulsão produzida atualmente pela empresa, conforme mostram as Figuras 31 e 32. O resultado da análise do experimento R08 apresenta bandas referentes ao monômero de estireno presente na cadeia do copolímero:

- 1600, 1496, e 1451 cm^{-1} referentes ao estiramento da ligação C=C do anel aromático;
- 3084, 3063, 3031 cm^{-1} estiramento da ligação C-H do anel aromático;
- 698 cm^{-1} vibração fora do plano da ligação C-H do anel aromático;

Bandas referentes ao monômero de acrilato de butila presente na cadeia do copolímero:

- 1730 cm^{-1} estiramento da ligação C=O;
- 1160 cm^{-1} estiramento da ligação C-O-C;
- 756 cm^{-1} deformação angular da ligação CH_2 ;
- 2960, 2930, 2870 cm^{-1} estiramento da ligação C-H;

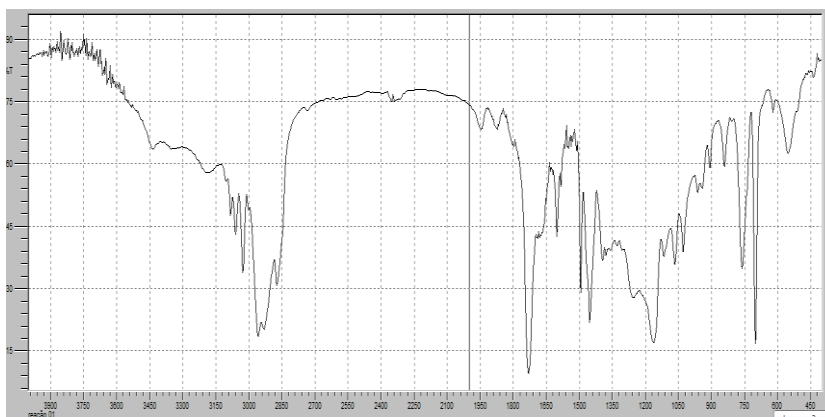


Figura 31 – Espectro da emulsão R08.

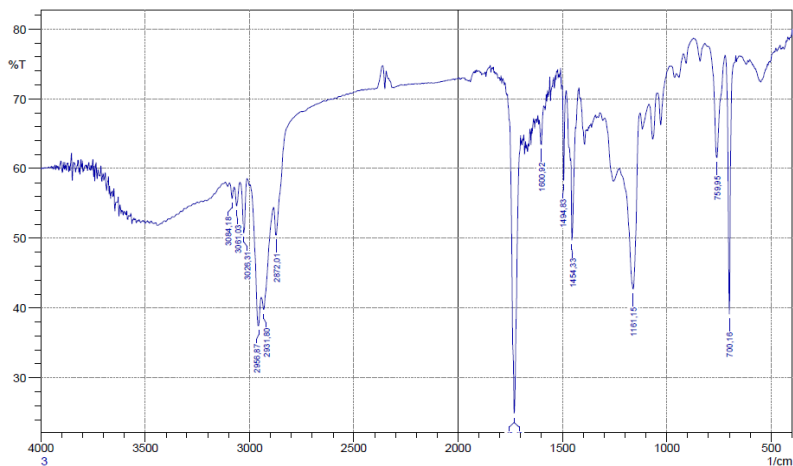


Figura 32 – Espectro de uma emulsão padrão.

4.2.4 - Monômero residual

As análises de cromatografia gasosa foram utilizadas para determinar o teor residual dos monômeros Estireno e Acrilato Butila nas emulsões. A curva de calibração foi construída pela análise de soluções padrão contendo diferentes concentrações dos monômeros em tolueno. O pico dos monômeros no Cromatograma são integrados e faz-se um gráfico de área versus concentração o monômero. Na Figura 33 é apresentada a curva de calibração para o Acrilato de butila e na Figura 34 a curva de calibração para o estireno.

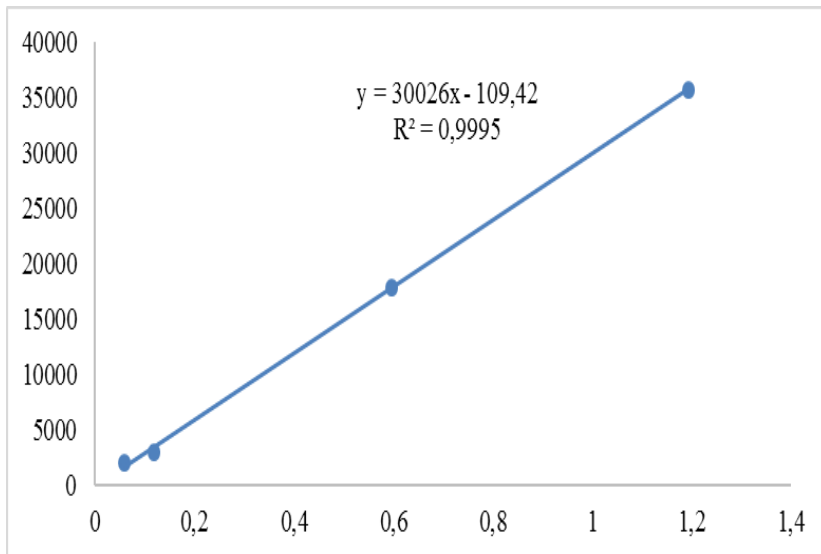


Figura 33 - Curva de calibração para determinação do monômero residual de Acrilato de Butila.

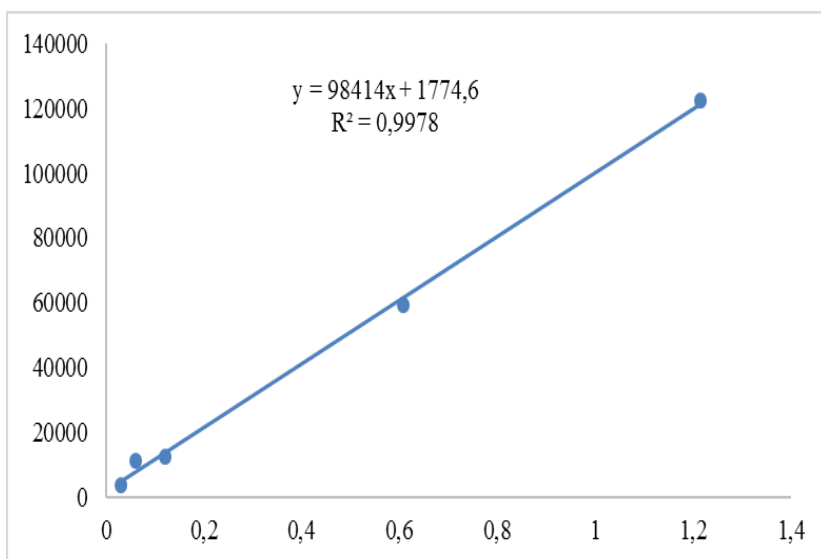


Figura 34 - Curva de calibração para determinação do monômero residual de Estireno.

Para a análise das emulsões foram adicionados cerca de 0,4g da amostra em vial de *head space*. As emulsões analisadas foram: R01, R05, R06, R07, R08a, R08b e R08c e três lotes de produção 01, 02 E 03. A determinação da concentração residual dos monômeros na emulsão é determinada pela integração dos picos dos monômeros e posterior uso da equação obtida para as curvas de calibração. Os resultados para as amostras de emulsões em escala laboratorial são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados da concentração em mg/g de amostra para os monômeros de estireno e acrilato de butila na síntese das emulsões em escala laboratorial.

Amostra	mg/g amostra	
	Estireno	Acrilato de Butila
R01	0,01	7,47
R05	0,05	20,03
R06	0,01	10,92
R07	0,14	10,37
R08a	0,01	5,20
R08b	0,43	5,64
R08c	0,78	6,42

Os teores aceitáveis de monômero residual na síntese de emulsões é de 5,0mg/g. O teor residual de estireno é aceitável para todos os lotes. Isto demonstra que o sistema de catalisadores/agitação/tempo de reação utilizado é eficiente para o consumo deste monômero. Para o Acrilato de Butila os lotes R01, R08a, R08b e R08c apresentaram teores aceitáveis. Já as amostras R05, R06 e R07 apresentaram teor residual superior ao padrão estabelecido. Isto demonstra que não há boa reprodutibilidade lote a lote e que a formulação da emulsão precisa de ajustes para aumentar o consumo do Acrilato, uma vez que um alto residual deste monômero além de representar uma perda de rendimento pode acarretar em perda de resistência do filme.

Na Tabela 6 são apresentados os resultados do teor de monômero residual de três lotes produzidos em escala industrial. Os três lotes apresentam teor residual de acrilato de butila muito acima do aceitável. Isto indica falhas no processo produtivo, o que até então não havia sido constatado por não haver o controle de monômero residual em produção. Para o lote 02 é possível verificar que a reação está incompleta, uma vez que ainda restam 45% do monômero inicial no meio reacional.

Tabela 6 - Resultados da concentração em mg/g de amostra para os monômeros de estireno e acrilato de butila na síntese das emulsões em escala Industrial.

Amostra	mg/g amostra	
	Estireno	Acrilato de Butila
Lote 01	0,01	31,89
Lote 02	1,74	99,75
Lote 03	0,70	16,30

Quando os resultados de laboratório e os de produção são comparados observa-se que as mudanças realizadas em laboratório para a síntese das emulsões melhoraram o consumo dos monômeros e desta forma justificam a melhoria de desempenho nos testes de aplicação.

4.2.5 - Análises de controle de qualidade

Como controle de qualidade das emulsões, são avaliados os parâmetros de viscosidade, pH e sólidos, é importante saber estes valores para as emulsões das reações propostas, a fim de certificar que o processo de polimerização ocorreu de forma adequada e que a emulsão polimerizada poderá ser utilizada nas tintas sem restrições.

Os resultados de viscosidade e pH foram avaliados logo após o descarregamento do reator e apresentaram valores iguais a emulsão produzida, porém após o teste de estabilidade, estes valores sofreram alterações. A viscosidade não foi possível de ser medida e o pH foi alterado, conforme mostra a Tabela 7. Os sólidos não sofreram alterações.

Tabela 7 - Análise de viscosidade, pH e sólidos das emulsões.

Amostras	Viscosidade (cPs)	pH antes	pH após	Sólidos
R01	4500	6,73	6,78	48,9
R05	3800	6,51	3,01	47,0
R06	6780	7,01	3,80	50
R07	4890	7,32	2,09	50,3
R08	5330	6,99	7,05	50,1

4.3 - ESTUDO DO SISTEMA DE AGITAÇÃO

Inicialmente, foram coletadas informações na empresa para identificar e propor melhorias bem como reduções nos custos do

processo. O levantamento destas informações mostrou que o reator está com deficiência na agitação e no controle de temperatura. As análises mostram que a variação no tamanho das partículas pode estar relacionada à má homogeneização do meio e ao tempo de reação em excesso.

As análises de infravermelho apontaram variação na composição monomérica dos polímeros, ou seja, é possível que haja a presença de homopolímeros na cadeia. A presença destes homopolímeros pode ocorrer pelo mau controle de temperatura ao longo do processo, favorecendo desta forma a polimerização de homopolímeros ao invés do copolímero estireno/acrílico.

Nas análises de distribuição de tamanho de partícula (DLS) o grupo de menor viscosidade apresentou em geral tamanho de partícula inferior. As emulsões com viscosidade intermediária apresentaram maior tamanho de partícula, e as emulsões de maior viscosidade tamanho de partícula intermediário.

Para o estudo em questão, foram feitas simulações práticas com o tipo de impelidor proposto no presente trabalho, simulando a agitação utilizada hoje pela empresa e também o novo modelo. O objetivo do estudo visa entender e visualizar os efeitos que os tipos de impelidores causam no meio reacional durante o processo de polimerização. Conforme a revisão bibliográfica, a melhor opção para sistemas emulsionados seria impelidores tipo pás retas inclinadas. Este tipo de impelidor tem melhor eficiência na dispersão, que é o que se busca. Foi confeccionado um impelidor com três pás ao longo do eixo, e o procedimento utilizado para o teste prático foi o seguinte:

1. Foi retirada do reator (amostra tirada do reator da empresa) uma amostra da reação em três etapas diferentes da adição da pré-emulsão: 30 minutos 2 horas e 3 horas, (pois conforme é adicionado a pré-emulsão a reação aumenta de viscosidade, interferindo na agitação e na incorporação);
2. No mesmo reator utilizado para realizar as reações, foi adicionado estas amostras de látex retirado do reator, foi gotejada dentro do reator uma solução da pré-emulsão com um pigmento vermelho durante um tempo de 30 minutos para simular o tempo que o monômero leva para ser homogeneizado. Foi respeitado o volume que se deve entrar conforme pede a reação, que é de 22,8 ml a cada 5

minutos. A rotação do motor foi mantida a 70 RPM para todos os casos.

A Tabela 8 mostra os resultados obtidos de tempo de homogeneização dos dois modelos de impelidores. O tipo âncora hoje utilizado pela empresa e o tipo pá reta inclinada (modelo proposto).

Tabela 8 - Tempo de mistura da adição da pré-emulsão

	30 minutos (150 cPs)	2 horas (678 cPs)	3 horas (1890 cPs)
Impelidor tipo âncora	5'30"	9'15"	18'
Impelidor tipo pá inclinada	2'34"	5'22"	7'13"

As Figuras 35 (a), (b) e (c) ilustram os resultados obtidos com o experimento, e demonstram que os estudos feitos com a CFD já haviam mostrado (Figura 21).

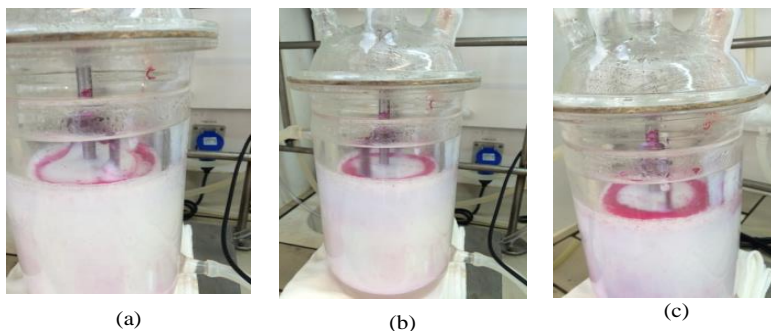


Figura 35 – Teste experimental da agitação (a) amostra retirada da reação com 30 minutos de adição da pré-emulsão, (b) amostra retirada da reação com 2 horas minutos de adição da pré-emulsão, (c) amostra retirada da reação com 3horas de adição da pré-emulsão. Fonte: desenvolvida pelo autor.

O modelo de impelidor hoje utilizado pela empresa é do tipo âncora que causa um fluxo tangencial. Pode-se notar pelas fotos, que à medida que a pré-emulsão é adicionada, ela segue paralela à parede do reator. Conforme o modelo havia previsto, este tipo de agitação não causa boa homogeneização do meio. Outro ponto observado foi o tempo que se levou para a completa homogeneização, levando-se 18 minutos

para homogeneizar o monômero adicionado com a viscosidade do meio de 2890 cPs.

No impelidor proposto, tipo pá reta inclinada 45°C, conforme mostra as Figuras 36 (a), (b) e (c), a homogeneização é mais rápida e eficiente, misturando rapidamente a pré-emulsão no meio reacional. Relacionando o tempo de dispersão da pá reta com a âncora tem-se um ganho que gira em torno de 97% de tempo de homogeneização. Pode-se notar ainda na Figura 35 o fluxo do vórtice formado pelo impelidor conforme proposto pelo modelo CFD (Figura 18 e 37).

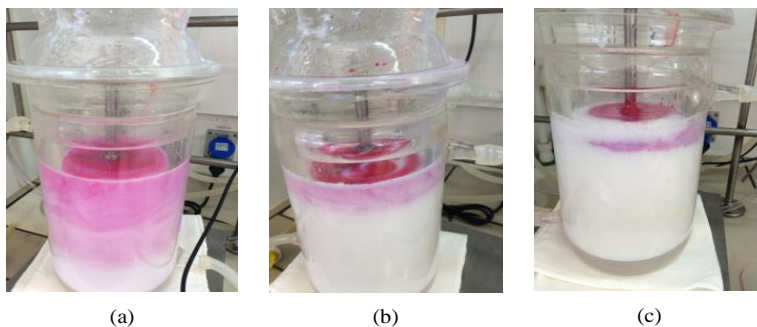
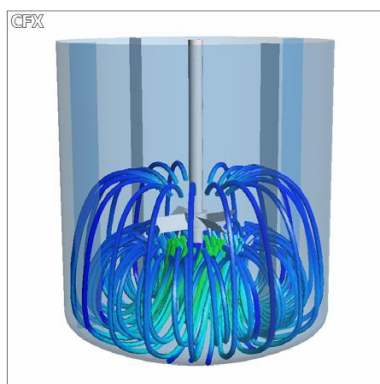


Figura 36 – Teste experimental da agitação (a) amostra retirada da reação com 30 minutos de adição da pré-emulsão, (b) amostra retirada da reação com 2 horas minutos de adição da pré-emulsão, (c) amostra retirada da reação com 3 horas de adição da pré-emulsão. Fonte: desenvolvida pelo autor.



Fonte: SPOGIS, 2007



Figura 37 – Vórtice formado no teste de agitação.

5 – DESENVOLVIMENTO DE FORMULAÇÃO E APLICAÇÃO DAS EMULSÕES

Após o látex ser polimerizado, a amostra foi aplicada formulando-se uma tinta decorativa de qualidade Premium, analisando o desempenho e o comportamento da emulsão na composição da tinta, conferindo se as mudanças sugeridas no processo de agitação da polimerização causaram algum efeito na aplicação e nas características finais da tinta.

As tintas foram formuladas utilizando-se a emulsão R01 e R08, conforme mostra a Tabela 9. As duas tintas sofreram a análise de resistência a abrasão úmida com pasta abrasiva de acordo com a norma NBR 14940. Esta norma estabelece o método para determinação da resistência a abrasão úmida em película seca de tinta (capacidade que uma película de tinta possui de resistir ao desgaste mecânico provocado por escovação com pasta abrasiva), visando avaliar o desempenho de tintas para edificações não industriais, classificadas conforme ABNT NBR 11702.

Tabela 9 – Formula padrão de tinta Premium.

Reagente	Tinta 1 (Emulsão R01)	Tinta 2 (Emulsão R08)
Água deionizada	359	359
Cargas minerais	305,0	305,0
Dispersante	1,0	1,0
Umectante	1,0	1,0
Antiespumante	3,0	3,0
Titânio	105,0	105,0
Emulsão	200,0	200,0
Coalescente	4,0	4,0
Alcalinizante	3,0	3,0
Espessante	13,0	13,0
Modificador reológico	6,0	6,0

Os resultados de lavabilidade realizados na tinta mostram que a emulsão que foi produzida alterando o sistema de agitação do reator (impelidor tipo âncora para impelidor tipo pá reta inclinada com duas pás) causou um ganho na resistência a abrasão úmida da tinta, conforme mostra a Tabela 10. Este teste de lavabilidade garante ao consumidor que ele possa fazer ciclos de lavagem na sua parede, sem que a tinta desgaste com facilidade, podendo o consumidor lavar várias vezes.

Tabela 10 – Resultados do teste de resistência à abrasão úmida.

Teste	Tinta 1 (Emulsão R01)	Tinta 2 (Emulsão R08)
Ciclos de lavabilidade	120	154

Os outros parâmetros analisados nas duas amostras de tinta, não tiveram alteração no padrão hoje estabelecido pela empresa. A Tabela 11 mostra os valores das análises feitas no controle de qualidade das tintas.

Tabela 11 - Resultados de Controle de Qualidade das tintas.

Análises de CQ	Tinta com emulsão R01	Tinta com emulsão R08
Viscosidade (KU)	85,6	87
pH	8,89	9,01
Densidade (g/cm ³)	1,3267	1,3256
Razão de contraste (%)	87,8	88,9
Estabilidade de prateleira (dias)	15	15

6 - CONCLUSÃO

No presente trabalho, foi estudado o processo de polimerização em emulsão para obtenção do látex acrílico (emulsão acrílica), com a estratégia de reduzir os tempos que envolvem as etapas de produção. Para tanto, foram realizados experimentos aplicando as reduções sugeridas pelo autor e por último foi proposto um modelo de agitação ideal para o reator.

A estratégia experimental foi dividida em oito reações, onde nas três primeiras as tentativas foram de inovar ou tentar descobrir uma nova técnica de obtenção deste tipo de polímero. As reações seguintes, foram realizadas tentando diminuir o tempo de adição da pré-emulsão e o tempo pós adição em 2 horas e meia e mantendo somente 30 minutos pós-adição, 3 horas de adição sem o tempo pós adição, 3 horas de adição e mantendo por 30 minutos pós-adição e na oitava reação foi alterado o sistema de agitação.

O modelo proposto para agitação do reator apresentou boa adequação para os resultados experimentais, conferindo ao látex formulado, características bastante satisfatórias. Apresentou tamanho médio de partícula apropriado, boa estabilidade e bons resultados de resistência da tinta produzida, indicando que a modificação foi bem aceita pelo meio reacional.

Analisando os resultados obtidos em escala laboratorial, conclui-se que não foi possível reduzir os tempos de adição da pré-emulsão nem o tempo pós adição, todavia que para este tipo de polimerização este tempo deve ser respeitado por estar diretamente ligado a cinética da reação, ou seja as concentrações de emulsificante e iniciador devem condizer com a velocidade de adição dos monômeros, levando em consideração a temperatura e a exotermia, garantindo a conversão instantânea dos monômeros em polímero.

7 - SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Abaixo são apresentadas sugestões para continuidade do presente trabalho:

- Dimensionar o conjunto de impelidores para melhor compreender o fluxo causado;
- Aplicar a técnica de CFD no reator hoje utilizado pela empresa;
- Fazer a ampliação de escala;
- Estudar a viabilidade para alterar o processo de agitação para o novo modelo.

8 - REFERENCIAS

ABRAFATI - Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas –. **Indicadores de Mercado** Disponível em: <http://www.abrafati.com.br/indicadores-do-mercado/numeros-do-setor/>. Acesso em jan. 2017

ARAUJO, P. H. H. **Distribuição do tamanho de partículas em sistemas heterogêneos de polimerização**, Tese doutorado em engenharia química. - PEQ /COPPE /UFRJ, 1999. Rio de Janeiro.

ASUSA, M. J. **Emulsion Polymerization: Fron Fundamental Mechanisms to Process Developments**. Institute for polymer materials (POLYMAT) and grupo de ingeniería química, facultad de ciencias químicas, the university of the Basquet Country, M. Lardizabal 3, 20018 Donostian-San Sebastián, Spain, 2003,

BRASEQ – **Potencial zeta**, Disponível em: <http://www.braseq.com.br/> Acesso em Fev. 2017

BRIJMONHAN, S. B., SWIER S., WEISS, R. A., et al., **Synthesis and Characterization of Cross-Linked Sulfonated Polystyrene Nanoparticles**. Industrial & engineering Chemistry and Research, v. 44 p. 8039-8045, 2005

CHERN, C. S. **Emulsion polymerization mechanisms and kinetics**, Progress in Polymer Science 31 (2006)pp. 443-486

CORREA, C. A. (2008). **Bionanocompósitos e Novas Tendências em Engenharia de Biomassa**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 18, 1, E13 e E14.

CUNNINGHAM, M. F. Living/Controlled Radical Polymerizations in Dispersed Phase Systems. **Progr. Polym. Sci.**, 27, p. 1039, 2002.

EL-AASSER, M. S. In: ASUA, J. M. **Polymeric Dispersions: Principles and Applications**. Dordrecht: Kluwer Academic Publ. p. 109-126, 1997.

FASANO J.B., BAKKER A., PENNEY W.R. **Advanced Impeller Geometry Boosts Liquid Agitation**. Chemical Engineering, August 1994.

FAZENDA, J.M.R. - **Tintas Ciências e Tecnologia**. 4º edição - São Paulo – Editora Edgard BlucherLtda (2009) – ISBN 978-85-212-0474-9.

FREITAS FILHO, P. J. **Introdução a Modelagem e Simulação de Sistemas com Aplicações em Arena**. 2.ed. Florianópolis: Visual Books,2008.

FOX, R. W., McDONALD, A. T. **Introdução á mecânica dos fluidos**. 4 ed. Rio de Janeiro. Ed. Guanabara Koogan S.A, 1992

FUNDAÇÃO DAS INDUSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO – FIESP. **Guia técnico ambiental tintas e vernizes série P+L**. São Paulo, 2006.

GILBERT, R. G. **Emulsion polymerization – A mechanistic Approach**, Academic Press, London; 1995.

GINSBURGER, E.; PLA, F.; FONTEIX, C.; HOPPE, S.; MASSEBEUF, S.; HOBBS, P.; SWAELS, P.; **Modelling and simulation of batch and semi-batch emulsion copolymerization of styrene and butyl acrylate**, Pergamon Chemical Engineering Science 58 (2003) 4493 – 4514

HAGE E. JR. **Aspectos Históricos sobre o Desenvolvimento da Ciência e da Tecnologia de Polímeros**. Polímeros vol.8 no.2 São Carlos Apr./June 1998)

Fabricio Machado; Enrique L. Lima; José Carlos Pinto Programa de Engenharia Química, COPPE, UFRJ

KIPARISSIDES, C.; MACGREGOR, J. F.; HAMIELEC, A. E. **Continuous Emulsion Polymerization of Vinil Acetate. Part: Experimental Studies**, Canadian Journal of Chemical Engineering 58 (1980) 48-55

LUCIANO, M. R.; **Síntese de Partículas Ocas Através da Polimerização em Emulsão**, Dissertação de mestrado em engenharia de materiais, PGMAT/UFSC, 2007. Florianópolis.

MANO, E.B.; MENDES, L.C. **Introdução a polímeros**. 2ª edição. - São Paulo – Editora Edgard Blucher Ltda.

MARINANGELO, G. **Copolimerização em emulsão de estireno e acrilato de butila com alto teor de sólidos: estudo experimental e modelagem matemática do processo em reator semicontínuo**. Tese de doutorado Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2010.

McCABE, W. L. et al. **Unit operations of chemical engineering**. 7 ed. New York Ed. McGraw-Hill, 2005.

ODIAN G. **Principles of Polymerization**, Fourth Edition. By George Odion. ISBN 0-471-274003 Copyright 2004 John Wiley & Sons, Inc

PALMA, M.; **Effect of monomer feed rate on the properties of the copolymer butyl acrylate/vinyl acetate in semi-batch emulsion polymerization**, Department of Chemical and Biochemical Technology, Faculty of Pharmaceutical Sciences, University of São Paulo. *Received 31 August 2006; revised received 17 May 2007; accepted 10 July 2007*

QUEIROZ R. Influência do acabamento da superfície interna do tanque no número de potência de novos impelidores, Dissertação de mestrado em engenharia mecânica – UNESP, 2009. Bauru, São Paulo.

ROMANO, R. C. O.; SCHREURS, H.; JOHN, V. M.; PILEGGI, R. G.; **Influência da técnica de dispersão nas propriedades de sílica ativa**. Departamento de Construção Civil, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo – USP, 2008

SAYER, C., **Modelagem e Controle de Sistemas de Copolimerização em Emulsão**, Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 1999.

CUNNINGHAM. M. F., **Microsuspension Polymerization of Methyl Metacrylate**, **Polymer Chemical Engineering**, v. 7, p. 231-237, 1999.

SAYER, C. **Modelos dinâmicos de um reator contínuo para a produção de SBR em emulsão refrigerado por termossifão**, **Dissertação** de mestrado em engenharia química – PEQ /COPPE /UFRJ, 1994. Rio de Janeiro.

SHREVE, R. N.; BRINK Jr. **Indústrias de Processos Químicos** - 4ª Ed. LTC Editora ISBN: 9788527714198

SMITH, W. V.; EWART. **The kinetics of styrene emulsion polymerization**, Journal of Am. Chem. Society, v. 70, pp. 3695-3702; 1948.

SPOGIS, N.; **Metodologia para determinação de curvas de potência e fluxos característicos para impelidores axiais, radiais e tangenciais utilizando a fluidodinâmica computacional**, Dissertação (Mestrado) Faculdade de Engenharia Química, Campinas, São Paulo, 2002.

TORRESI, S. I. C., Pardini, V. L. e Ferreira, V. F. (2008). **Biomassa renovável e o futuro da indústria química**. Química Nova, 31, 8, 1923. Vareckov, D., Podzimek, S. & Lebduska, J. (2006).

TRICKETT, S. C.; GILBERT, R. G. **Emulsion Polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms**, Polymer 48 (2007) pp. 6965-6991.

URBAN, D.; SCHULER, B; SCHMIDT-THUMMES, J. **Large-volume applications of latex polymers**, in: Chemistry and technology of Emulsion Polymerization, ed VAN HERK, A., Blackwell Publishing Ltd. (2005) pp. 226-256.

VALE, H. M.; MCKENNA, T. F. **Modeling particle size distribution in emulsion polymerization reactors**, Progress in Polymer Science 30 (2005) pp. 1019-1048

VAN HERK, A.; **Chemistry and Technology of Emulsion Polymerization**, ed. VAN HERK, A.; Blackwell Publishing Ltd. (2005)

WANG, H., WANG, M., GE, X., **One-Step Fabrication of Multihollow Polymerization of Styrene Using The Homopolymer of a Reactive Surfactant**, Langmuir, v17 p. 6865-6870, 2001.

ZUBITUR M., ASUA J. M. **Factors Affecting Kinetics and Coagulum Formation During the Emulsion Copolymerization Of Styrene/Butyl Acrylate** Institute for polymer materials (POLYMAT) and grupo de ingeniería química, Departamento de Química Aplicada,

facultad de ciencias químicas, the university of the Basquet Country,
Apdo. 1072, ES- 20080 Donostian-San Sebastián, Spain, 2001.