

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS – PGMAT

SÍNTESE DE PARTÍCULAS POLIMÉRICAS OCAS ATRAVÉS DA
POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA
CATARINA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

ROSITA MANOEL LUCIANO

FLORIANÓPOLIS, SETEMBRO DE 2007.

ROSITA MANOEL LUCIANO

**SÍNTESE DE PARTÍCULAS POLIMÉRICAS OCAS ATRAVÉS DA
POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Professor orientador: Dr. Ricardo A.F. Machado

Professor co-orientador: Dr. Pedro H.H. Araújo

FLORIANÓPOLIS, SETEMBRO DE 2007.

**SÍNTESE DE PARTÍCULAS POLIMÉRICAS OCAS ATRAVÉS DA POLIMERIZAÇÃO EM
EMULSÃO**

ROSITA MANOEL LUCIANO

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESPECIALIDADE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS E APROVADA EM
SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**PROF. RICARDO A. F. MACHADO
ORIENTADOR**

**PROF. Dr. PEDRO H. H. ARAÚJO
CO-ORIENTADOR**

**PROF. DRA. ANA MARIA MALISKA
COORDENADORA DO PGMAT**

BANCA EXAMINADORA

PROF. Dra. CLAUDIA SAYER

PROF. Dr. VALDIR SOLDI

PROF. Dr. GUILHERME BARRA

PROF. Dr. GEAN SALMORIA

Ao Meu Pai

In memoriam

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, quero agradecer a minha família, por todo apoio, carinho e atenção, em especial a minha mãe pela compreensão pelas horas de ausência. Ao meu pai, *in memoriam*, por ter nos deixado o melhor exemplo de caráter, honestidade, amor, espírito de luta, vontade para o trabalho que me incentivou chegar até aqui.

Ao meu orientador, Ricardo Antônio Francisco Machado, por todo apoio, ajuda e atenção que fizeram deste trabalho realidade. Ao meu co-orientador, Pedro Henrique Hermes de Araújo, pelo empenho, idéias, dedicação e ajuda em todos os momentos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PGMAT, à professora Ana Maria Maliska, coordenadora do programa e a todos os professores que contribuíram para minha formação.

Ao Laboratório de Controle de Processos, pela disponibilidade dos recursos físicos do laboratório químico e pela oportunidade do desenvolvimento das atividades necessárias para a realização do trabalho.

Aos alunos do LCP, Ana Paula, Bárbara, Odinei, Natália, agradeço todas as dicas, troca de experiência, de maneira especial à Elba pela ajuda nas reações, no reator, nas discussões e dedicação que construiu este trabalho junto comigo.

A Resicolor Tintas e Vernizes pelo auxílio nos materiais e flexibilidade no meu horário de trabalho, em especial à Kacile Anastácio e a amiga Suzana Ronsoni, pela atenção comigo e auxílio nos experimentos.

A Deus.

RESUMO

O desenvolvimento de partículas ocas por inchamento osmótico requer a formação por polimerização em emulsão em seqüência de uma partícula estruturada com núcleo composto por um polímero carboxilado e uma ou mais cascas com outro tipo de polímero. O polímero carboxilado que compõem o núcleo deve ser ionizado por mudança do pH ou por hidrólise a certa temperatura. Um processo subsequente de inchamento irá fazer com que a água presente no meio externo contínuo intumesça o centro da partícula. Essa água deixa o “vazio” da partícula por evaporação. Fatores estruturais como composição, razão núcleo/casca, e estrutura de reticulação são críticas na obtenção de uma morfologia oca estável. Uma composição típica envolve um núcleo contendo um ácido carboxílico com uma casca composta por poliestireno ou algum polímero acrílico. O tamanho ótimo de enchimento de ar incorporado dentro da partícula oca promove a máxima intensidade de dispersão da luz e conseqüentemente traz alto poder de cobertura, reduzindo o consumo do dióxido de titânio em diversos seguimentos, como a indústria de tintas, papel e celulose com vantagens técnicas e econômicas. A eficiência do espalhamento da luz depende da diferença do Índice de Refração entre o pigmento e o meio que o circunda. O alto índice de refração do dióxido de titânio leva a maior poder opacificante, superior a qualquer outro tipo de pigmento branco. Sendo o dióxido de titânio o primeiro ou segundo insumo de maior participação no custo destes revestimentos, e sendo seu valor unitário relativamente alto, a busca de sua otimização nas receitas é uma realidade em diversos laboratórios de pesquisa. De maneira que, é comum o uso de “extensores” deste tipo de pigmento, como cargas minerais ultrafinas e estruturadas por espaços vazios. Todos os mecanismos usados como “extender” apresentam a característica de cobertura seca, ou seja, estando o material no estado líquido, esse se apresenta transparente, e quando seco, a opacidade aparece. Fato semelhante ocorre em substâncias simples como as nuvens e a neve, por exemplo. A razão física para que isso ocorra, é a presença de interface de ar, que aumenta o índice de refração que por definição é a razão entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz no meio. Com base nesse princípio, cresce o interesse em implantar um espaço vazio em uma partícula polimérica. As vantagens desta tecnologia para substituição do dióxido de titânio, é que por se tratar de um material polimérico, este forma filme, então contribui para as propriedades de resistência da película. Neste trabalho foi realizado um estudo para obtenção de partículas poliméricas ocas obtidas através da polimerização em múltiplos estágios. Foi variada a razão monômero semente em diversas etapas do processo a fim de se verificar o seu efeito no látex final. As análises dos resultados de andamento da reação indicam ser possível controlar esta morfologia (tamanho do núcleo e da casca) manipulando a concentração e tamanho das sementes utilizadas, além da massa de monômero adicionado para formação da casca. É importante destacar também que, estabeleceu-se uma metodologia para avaliar de forma indireta a morfologia do látex final através do contraste úmido e seco.

ABSTRACT

The development of hollow spheres by osmotic swelling requires a particle formation by a sequential emulsion polymerization process of a very well defined “core” containing a carboxylated polymer and one or more other polymers, which encapsulate that core and are normally known as “shell”. The carboxylated polymer which composes the core must be ionized by a pH increase or by hydrolysis at a given temperature. A subsequent swelling process will let the water in the continuous external phase to swell the particle voids. This water will get out of the void by an evaporation process. Structural properties like polymers composition, core and shell rate, the cross linked network, etc., are critical in order to get stable hollow spheres morphology. A typical *core shell* composition is formed by a core with a carboxylic acid in its polymer structure and a shell with a polystyrene and/or polyacrylate polymers. The optimum amount of air which fills the hollow spheres after the polymer particles drying, gives the maximum light dispersion intensity and consequently the highest hiding power. That means a reduction in the TiO₂ consumption in different end-uses, like paints, cellulose and paper industries with technical and economical advantages. A study was accomplished in this work to obtain hollow polymeric particles through the polymerization in multiple stages. The seed monomers proportion varied in several stages of the process in order to check its effect in the final latex. Besides, a methodology was established to evaluate, in an indirect way, the morphology of the final latex through the contrast of wet and dry. The efficiency of the light spreading depends on the difference of the refraction level between the pigment and its surrounding environment. The high refraction level of the TiO₂ leads to a higher opaque power, superior to any other kind of white pigment. Being the TiO₂ the first or second raw material of most participation in the of those coverings, and being its value relatively high, the search for an optimization in the formulas is a reality in several research laboratories. Thus, the use of extensors of this kind of pigment, as ultra fine and structured mineral that loads through empty spaces is common. All mechanisms used as extensors show the dry covering characteristic, that is, in the liquid state, the material is transparent, and when it's dry, it's opaque. A similar fact happens in simple substances as clouds and snow, for example. The physical reason for that is the presence of the air interface that increases the refraction level that, by definition, is the ratio between the light speeds in the environment. Relying on this principle, the interest in inserting an empty space in a polymeric particle grows. The advantages of this technology to replace the TiO₂, are that because it's a polymeric material, it forms a thin layer, contributing to the resistance properties of the pellicle. A study was accomplished in this work to obtain hollow polymeric particles through the polymerization in multiple stages. The seed monomers proportion varied in several stages of the process in order to check its effect in the final latex.. The analysis of the reaction results shows it's possible to control this morphology (core and shell sizes) manipulating the concentration and size of the seeds used, and the mass of the monomer added to form the shell. Besides, a methodology was established to evaluate, in an indirect way, the morphology of the final latex through the contrast of wet and dry

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Principais monômeros utilizados em polimerização em emulsão.....	22
TABELA 2 - Tipos de sistemas heterogêneos de polimerização.....	28
TABELA 3 - Índice de refração de Pigmentos e outros materiais.....	49
TABELA 4 - Formulação usada na preparação da semente do Látex	58
TABELA 5 - Formulações usadas na preparação do Core Látex.	60
TABELA 6 - Formulações usadas na preparação do Core Shell	62
TABELA 7 - Resultados da Razão de Contraste úmida e Não Voláteis de Látex Convencional e Polímeros de partículas ocas	79
TABELA 8 - Resultados da Razão de Contraste úmida e seca Blenda 80/20 – Resina Acrílica/Polímeros de Partículas ocas.....	82
TABELA 9 - Interferência da temperatura de neutralização na razão de contraste.....	83

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Polimerização em emulsão.....	30
FIGURA 2 – Polimerização em emulsão – Intervalo I.....	31
FIGURA 3 – Polimerização em emulsão – Intervalo II	31
FIGURA 4 – Polimerização em emulsão – Intervalo III	32
FIGURA 5 – Esquema de produção do core-shell por inchamento osmótico	41
FIGURA 6 – Tamanho da partícula em função do pH	43
FIGURA 7 – Partículas ocas de poliestireno preparadas por inchamento osmótico	44
FIGURA 8 – Processo de secagem de látex de partículas ocas	46
FIGURA 9 - Representação da interferência do IR com relação ao desvio da luz pelo meio	49
FIGURA 10 – PVC E CPVC e propriedades da película.	51
FIGURA 11 – Efeito da opacidade <i>versus</i> porcentagem de PVC de Dióxido de Titânio .51	
FIGURA 12 – Esquema do sistema de polimerização no reator	56
FIGURA 13 - Comparação dos diâmetros médios das partículas das reações <i>Core</i> <i>Látex</i>	70
FIGURA 14 - Comparação das conversões global e instantânea das reações <i>Core</i> <i>Látex</i>	71
FIGURA 15 - Comparação dos números de partícula por grama de látex das reações <i>Core Látex</i>	72
FIGURA 16 - Comparação dos Diâmetros médios das partículas das reações <i>Core</i> <i>Shell</i>	73

FIGURA 17 - Comparação das conversões global e instantânea para as reações CS03 e CS05.....	74
FIGURA 18 - Comparação das conversões global e instantânea para as reações CS04 e CS07.....	74
FIGURA 19 - Comparação do número de partícula para as reações Core Shell.....	75
FIGURA 20 – Demanda de volume de NH_4OH na etapa de neutralização em função do tempo	76
FIGURA 21 - Demanda de volume de NH_4OH na etapa de neutralização em função do pH.....	77
FIGURA 22 – Crescimento da partícula do látex em função do pH	78
FIGURA 23 - Resina acrílica 48% - filme seco	80
FIGURA 24 - Ropaque Ultra 30% - filme seco	80
FIGURA 25 - CS03 22% - filme seco	80
FIGURA 26 - CS04 24% - filme seco	80
FIGURA 27 - CS05 24,5% - filme seco	81
FIGURA 28 - CS06: 25% - filme seco	81
FIGURA 29 - CS07 36% - filme seco	81
FIGURA 30 - Morfologia das partículas poliméricas ocas - Látex CS03	84

LISTA DE SÍMBOLOS

IR	Índice de refração
TiO ₂	Dióxido de Titânio
PVC	Concentração de pigmento em volume
CPVC	Concentração crítica de pigmento em volume
CMC	Concentração micelar crítica
OE	Óxido de etileno
HLB	Balanco hidrofílico-lipofílico
[E]	Concentração de emulsificante
[M]	Concentração de monômeros
N _p	Número de partículas
SDBS	Dodecilbenzoato de sódio
DVB	Divinil benzeno
EGDMA	Etileno glicol dimetacrilato
NaOH	Hidróxido de sódio
NH ₄ OH	Hidróxido de amônio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MMA	Metacrilato de metila
MAA	Ácido metacrílico
BA	Acrilato de butila
KPS	Persulfato de potássio
T _g	Temperatura de transição vítrea
D _p	Diâmetro médio de partículas

DTP	Distribuição do tamanho de partículas
NV	Não Voláteis
RC	Razão de contraste
CL	<i>Core Látex</i>
CS	<i>Core Shell</i>
Si	Coefficiente de espalhamento da fase i
S1	Coefficiente de espalhamento da fase 1

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
1.1 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO	20
2.1.1 Materiais utilizados.....	21
2.1.1.1 Monômeros	21
2.1.1.2. Tensoativos	22
2.1.2 Vantagens e Desvantagens no Processo de Polimerização em Emulsão.....	25
2.1.2.1 Vantagens.....	25
2.1.2.2 Desvantagens	26
2.2 POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO NÃO CONVENCIONAL.....	27
2.2.1 Polimerização em micro emulsão	26
2.2.2. Polimerização em miniemulsão	27
2.2.3 Mecanismo da Polimerização por Adição em Emulsão	29
2.2.4. Cinética da Reação.....	32
2.3 NUCLEAÇÃO.....	37
2.4 LÁTEX DE PARTÍCULAS OCAS	39
2.4.1. Aplicações de Látex de Partículas ocas	47
2.4.1.1. Opacidade	48
2.4.1.1.1. Efeito da Concentração do Dióxido de Titânio na Opacidade para Aplicação em Revestimentos.....	50
3 MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1 INTRODUÇÃO	53
3.2 REAGENTES	53
3.3 UNIDADE EXPERIMENTAL.....	54
3.3.1 Unidade Experimental A	54

3.3.2 Unidade Experimental B.....	56
3.4 SÍNTESE DO LÁTEX DE PARTÍCULAS OCAS.....	57
3.4.1 Preparação das Sementes.....	57
3.4.2 Síntese do Látex com Núcleo Hidrofílico - <i>Core Látex</i>	59
3.4.3 Síntese de Formação da casca Hidrofóbica.....	60
3.4.4 Neutralização e Inchamento da Partícula.....	62
3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS OCAS.....	63
3.5.1 Conversão Gravimétrica.....	63
3.5.2 Número de Partículas.....	65
3.5.3 Dispersão Dinâmica da Luz – Determinação da DTP.....	66
3.5.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	67
3.5.5 Determinação do Poder de Cobertura – Opacidade.....	67
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	69
4.1 SÍNTESE DO NÚCLEO CARBOXILADO - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DA SEMENTE NA POLIMERIZAÇÃO ALIMENTADA DO <i>CORE LÁTEX</i>	69
4.2 SÍNTESE DA CASCA HIDROFÓBICA DO NÚCLEO CARBOXILADO – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO <i>CORE LÁTEX</i> NA POLIMERIZAÇÃO ALIMENTADA DO <i>CORE SHELL</i>	72
4.3.FORMAÇÃO DO <i>CORE SHELL</i> ATRAVÉS DO INCHAMENTO OSMÓTICO – NEUTRALIZAÇÃO.....	76
4.4. DETERMINAÇÃO DO PODER DE COBERTURA – OPACIDADE.....	78
4.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET).....	83
5 CONCLUSÃO GERAL E SUGESTÕES.....	85
REFERÊNCIAS.....	87

1 INTRODUÇÃO

A polimerização em emulsão é uma reação heterogênea em meio aquoso, que utiliza alguns aditivos com funções determinadas: emulsificante, tamponadores de pH, colóides protetores, etc. Uma das grandes vantagens deste processo é a obtenção de polímeros de alto peso molecular com altas taxas de reação e um fácil controle de temperatura. A obtenção de nanopartículas poliméricas através da técnica em emulsão se apresenta como um processo industrial de extrema importância para uma vasta escala de aplicações, como a indústria de tintas, adesivos, borrachas, papel e celulose e atualmente na indústria farmacêutica e cosmética.

A grande versatilidade de propriedades que podem ser conferidas ao produto final, aliada às vantagens do ponto de vista ambiental devido à utilização de água como meio contínuo, faz da mesma o processo em excelência para muitas aplicações e, em especial, para os segmentos de tintas e adesivos, onde, ainda hoje, se utilizam como veículos solventes derivados do petróleo.

Os filmes poliméricos convencionais apresentam índice de refração na faixa de 1,3-1,7, dessa forma quando os produtos de diversos segmentos necessitam de cobertura para esconder, corrigir, alterar o aspecto de algum substrato, se faz necessário a adição de dióxido de titânio, pigmento branco largamente utilizado devido ao alto índice de refração, na ordem de 2,7 .

Nesse contexto, o desenvolvimento de partículas de látex ocas nos últimos anos significou um enorme avanço científico/tecnológico. Partículas ocas são materiais poliméricos obtidos a partir da polimerização em emulsão em múltiplos estágios, que resulta em uma partícula revestida por uma casca polimérica que envolve um núcleo com polímero carboxilado que após a neutralização é inchada por água, originando um vazio que é o

responsável pela opacidade. O tamanho ótimo de vazio dentro da partícula oca promove a máxima intensidade de dispersão da luz e conseqüentemente traz alto poder de cobertura, reduzindo o consumo do dióxido de titânio, com vantagens técnicas e econômicas.

A obtenção dessas partículas apresenta um grau de complexidade alto. Grande parte da literatura está presente em patentes que limitam a disponibilidade de dados e não são conclusivas nas suas exposições.

1.1 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

1.1.1. Objetivos

O objetivo deste projeto é o desenvolvimento de uma metodologia visando à obtenção de partículas poliméricas ocas que representam um grande avanço científico/tecnológico, pois são capazes de atender às demandas cada vez mais exigentes do mercado de polímeros como, no caso das tintas, melhorando o brilho, aumentando a resistência à abrasão úmida e diminuindo a quantidade de dióxido de titânio utilizado. Pesquisas apontam que partículas ocas são potencialmente úteis para microencapsulação e liberação controlada de medicamentos. Ou seja, produtos de altíssimo valor agregado. Portanto, o domínio desta técnica de produção abre a possibilidade de sua utilização em uma série de novos campos.

Para atingir esse objetivo será necessário estudar a principal rota de produção dessas partículas, o inchamento osmótico. Para isso, é necessário estabelecer os parâmetros mais importantes para formação dos “vazios” dentro das partículas poliméricas, como composições do núcleo e da casca da partícula polimérica, temperatura de expansão da partícula, tempo de adição do comonômero, reticulação da casca, etc., de maneira a promover o entendimento do

mecanismo de formação de látex de partículas ocas.

Os experimentos deste trabalho foram planejados de modo a estabelecer metodologias para caracterização das partículas poliméricas ocas cujos diâmetros para opacidade variam entre 30 e 1800 nm. Estas técnicas incluem espalhamento dinâmico de luz, microscopia eletrônica de transmissão, gravimetria e opacidade. O acoplamento dessas técnicas se faz necessário porque a microscopia eletrônica somente realiza a análise das partículas secas e essas podem deformar durante o processo de secagem. Já o espalhamento dinâmico de luz obtém o tamanho médio da partícula inchada e a gravimetria fornece o teor total de sólidos.

Desta forma, se faz necessário dividir os experimentos em etapas. Na primeira etapa, foram conduzidos em escala laboratorial os múltiplos estágios da rota de polimerização de produção do polímero opaco:

- a) Síntese da semente em batelada;
- b) Síntese do látex com núcleo carboxilado;
- c) Síntese da casca hidrofóbica para a partícula de núcleo carboxilado;
- d) Neutralização e inchamento da partícula.

Feita a síntese do *core-shell*, é necessário realizar as análises de caracterização das amostras. Especificamente no presente trabalho serão discutidos o efeito da concentração de sementes e concentração e tamanho do polímero que formará o núcleo (*Core Látex*) na morfologia do tipo *core-shell* (núcleo-casca) das partículas finais, que darão origem as partículas ocas após a etapa de neutralização (inchamento osmótico). Finalmente será apresentada também a opacidade úmida e seca por razão de contraste e microscopia eletrônica de transmissão.

1.1.2. Justificativas

Látex convencionais são largamente utilizados em produtos como tintas para uso na

construção civil, automobilística, industrial, na indústria de papel, borracha, cosmético, e adesivos como veículos, ou como formadores de filme. A grande maioria desses materiais são adicionados pigmentos para agregar opacidade ao produto final. O maior responsável pela opacidade, que é a capacidade de um material de ocultar um substrato, é o dióxido de titânio. O dióxido de titânio é, em geral, o pigmento branco de maior uso na indústria. Sua produção mundial é superior a 2,5 milhões de ton/ano segundo dados da ABRAFATI (2006). Sua eficiência baseia-se nas propriedades de espalhamento da luz.

A eficiência do espalhamento da luz depende da diferença do Índice de Refração - IR - entre o pigmento e o meio que o circunda. Estudos apontam que diferenças de IR superiores a 0,8 garantem sistemas com opacidade desejável. O alto índice de refração do dióxido de titânio leva a maior poder opacificante, superior a qualquer outro tipo de pigmento branco. Dessa forma, fica clara a necessidade desse material, principalmente em seguimentos como a indústria de tintas, onde 90% dos revestimentos são brancos ou produzidos com um concentrado de base branca. Sendo o dióxido de titânio o primeiro ou segundo insumo de maior participação no custo desses revestimentos, e sendo seu valor unitário relativamente alto, a busca de sua otimização nas receitas é uma realidade em diversos laboratórios de pesquisa.

Por causa de seu alto valor, é comum o uso de “extensores” desse tipo de pigmento, onde a maior opacidade pode ser conseguida pela utilização de:

- 1) Cargas minerais ultrafinas;

A maioria das cargas minerais tomadas como extensores são tão grandes que o resultado é que as partículas do TiO_2 ficam aglomeradas em vez de separadas. Partículas de cargas finas são capazes de espaçar as partículas de pigmento e, assim, evitar perda da eficiência do TiO_2 . Porém, essas cargas têm alta absorção ou demanda de resina e, conseqüentemente, podem afetar as propriedades de resistência da película de tinta. Estudos

da empresa Huber, especialista em pigmentos estruturados, afirmam que o espaçamento ótimo de dióxido de titânio ocorre quando há um espaçamento entre as partículas de 0,2-0,3 micra.

2) Pigmentos estruturados com espaços vazios;

Em uma tinta altamente saturada, os pigmentos estruturados podem minimizar o uso do dióxido de titânio devido aos espaços vazios presentes em sua estrutura. A presença de ar nesse pigmento aumenta o índice de refração do minério original e, como consequência disto, parte do dióxido de titânio pode ser retirada da composição. Como desvantagens deste tipo de extensor podem-se apontar o alto custo, por ser um produto sem produção nacional, e como as demais cargas minerais de alta absorção, provoca limitações na resistência do filme, e sugere aumento do PVC total da fórmula para aplicação em tintas.

Recentemente foi desenvolvido pela Bungue em parceria com o Instituto de Química (IQ) da Unicamp um novo pigmento branco. Esse material é composto por nanopartículas ocas de fosfato de alumínio. A estrutura externa das nanopartículas é rígida, como uma casca, e tem propriedades químicas diferentes das do seu interior, vazio e plástico. São esses espaços vazios dentro das nanopartículas que dão opacidade ao pigmento. Esse pigmento representa uma inovação e neste momento na fase de testes de aplicação.

3) Látex de partículas ocas;

Todos os mecanismos usados como “extender” apresentam a característica de cobertura seca, ou seja, estando o material no estado líquido, esse se apresenta transparente, e quando seco, a opacidade aparece. Fato semelhante ocorre em substâncias simples, como as nuvens e a neve, por exemplo. A razão física para que isso ocorra é a presença de interface de ar, que aumenta o índice de refração, que por definição é a razão entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz no meio. Com base nesse princípio, cresce o interesse em implantar um espaço vazio em uma matriz polimérica ou em uma partícula polimérica. As vantagens dessa tecnologia para substituição do dióxido de titânio, é que por se tratar de um

material polimérico, **esse** forma filme, então contribui para as propriedades de resistência da película.

Tendo em vista a exposição acima, para o uso do dióxido de titânio como agente de recobrimento, e enfatizando também que para todos os exemplos citados de origem mineral usados como extensores, bem como o próprio pigmento branco apresentam alta densidade quando comparadas a um polímero opaco. Desta forma, estamos apontando, juntamente com a opacidade e a resistência do filme, a vantagem de menor peso ou maior volume do material modificado substituindo parte do titânio por partículas ocas, de grande interesse para o mercado de compósitos e seguimentos com escala industrial em massa e unidade comercial em volume.

Para facilitar a compreensão, este trabalho foi dividido em quatro Capítulos. O Capítulo I traz a introdução do trabalho com objetivos e justificativas. O Capítulo II apresenta os principais fundamentos teóricos para desenvolvimento **do** trabalho e descreve o estado da arte, disponível na literatura, sobre o método de obtenção de látex de partículas ocas através da polimerização em emulsão, bem como algumas variáveis envolvidas. No Capítulo III são descritos os materiais e a metodologia utilizada, enquanto que o Capítulo IV são apresentados e discutidos os resultados obtidos. Finalmente no Capítulo V estão relatadas as conclusões, bem como sugestões para futuros trabalhos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO

A polimerização em emulsão foi utilizada pela primeira vez em escala industrial durante a Segunda Guerra Mundial para produzir borrachas sintéticas a base de estireno e butadieno.(SAYER,1994). Hoje em dia, **essa** técnica se estendeu para diversas outras aplicações, tais como tintas e adesivos a base **de** água, aditivos para indústria de papel e celulose, cosméticos, couros até a indústria de fármacos.

A polimerização em emulsão é caracterizada por ocorrer em um sistema heterogêneo onde o lócus de polimerização se encontra no interior das partículas de polímero usualmente na faixa de 30 a 600 nm de diâmetro. No início da reação o monômero é disperso em água e as gotas de monômero formadas (entre 1 e 10 micrômetros) são estabilizadas pela adição de um emulsificante. A agitação promove a dispersão **dessas** gotas. Quando a concentração de emulsificante é superior à concentração micelar crítica (CMC) ocorre à formação de micelas (entre 3 e 6 nm). As moléculas do emulsificante formam micelas com as pontas hidrófobas viradas para dentro e as pontas hidrófilas viradas para fora (fase aquosa). Ao se adicionar o monômero, parte dele fica nas gotas de monômero, mas parte irá intumescer as micelas (região hidrófoba). Adicionando-se um iniciador solúvel em água, a probabilidade de que o radical formado na fase aquosa entre em uma micela é muito maior do que em uma gota de monômero. **Isso** ocorre porque a área superficial total das micelas é muito superior à área superficial total das gotas de monômero (ARAÚJO,1999). **Dessa** forma, a polimerização nas gotas é minimizada, mas vai ocorrer nas micelas nucleando as partículas poliméricas (nucleação micelar). Com a formação de partículas poliméricas e, conseqüentemente, com o consumo de monômero, aparecerá um gradiente de concentração forçando mais monômero a

sair das gotas e migrar para as partículas de polímero recém-formadas, dando continuidade à polimerização. Devido a esta contínua entrada de monômero nas partículas, **essas** irão crescer. Para manter a estabilidade das mesmas, é necessário que mais emulsificante seja adsorvido a superfície, **esse** fenômeno causa uma diminuição da concentração de emulsificante da fase aquosa e também das micelas. O consumo de monômero das gotas irá ocorrer até que estas gotas de monômero desapareçam e a partir deste ponto a concentração de monômeros nas partículas irá diminuir até ser totalmente consumido.

2.1.1 Materiais utilizados

Como colocado no parágrafo anterior, uma polimerização em emulsão é feita basicamente com monômeros, emulsificantes, água e os iniciadores. Neste capítulo, apresentamos alguns comentários sobre monômeros e emulsificantes.

2.1.1.1 Monômeros

Os monômeros participam na formulação com maior percentual que os demais ingredientes. Existe uma larga variedade de monômeros, mas os mais utilizados industrialmente em polimerização em emulsão são os que apresentam o grupo vinil substituído por diferentes radicais como demonstrado na Tabela 1:

TABELA 1 – Principais monômeros utilizados em polimerização em emulsão

(GILBERT,1995)

POLÍMERO	MONÔMERO
PS	Estireno
BR	Butadieno
IR	Isopreno
PVC	Cloreto de vinila
CR	Cloropreno
PAN	Acrilonitrila
PAA	Ácido acrílico
PBA	Acrilato de butila
PVAC	Acetato de vinila
PIB	Isobutileno
PMMA	Metacrilato de metila
PVDC	Cloreto de vinilideno
PTFE	Tetraflúor-etileno

2.1.1.2. Tensoativos

São também chamados de surfactantes e servem para reduzir a tensão superficial entre a fase que contém o monômero e a fase aquosa. São fundamentais para o processo de polimerização em emulsão, contribuindo também para a sua estabilidade.

Em princípio, qualquer composto químico que tenha um grupo solúvel em água (grupo polar) associado a um outro grupo insolúvel em água, constitui um emulsificante. A parte

polar é a parte hidrofílica, enquanto que a porção não-polar é a parte lipofílica.

Um emulsificante, quando adicionado à água, se dissolve parcialmente, enquanto a outra parte forma as chamadas micelas; a Concentração Micelar Crítica/CMC é a concentração mínima do emulsificante necessária para formar a micela; a CMC é uma característica importante de um determinado emulsificante (GILBERT,1995).

Alguns dos emulsificantes mais conhecidos são resultantes da reação de um álcool ou fenol com óxido de etileno numa relação adequada; assim se obtém, por exemplo, os nonil-fenóis com n mols de óxido de etileno (OE).

Os emulsificantes podem ser: iônicos e não-iônicos. Os iônicos, por sua vez, podem ser catiônicos, que praticamente não são usados em polimerização em emulsão, e aniônicos. É muito freqüente usar a combinação de um aniônico com um não-aniônico.

O papel do emulsificante na polimerização por emulsão varia durante o seu processo. Assim, são importantes na formação das partículas bem como na estabilidade das partículas poliméricas durante a reação; uma vez terminada a polimerização, os emulsificantes também contribuem para a estabilidade da emulsão, aumentando a vida de prateleira do látex (ARAÚJO,1999). É interessante notar que os emulsificantes usados na preparação da emulsão contribuem para que o produto final a base de látex tenha estabilidade a variações de temperatura (ciclo calor/frio), sensibilidade à água, estabilidade mecânica, brilho e cor (para aplicações em tintas).

Os emulsificantes têm um papel fundamental na nucleação das partículas poliméricas e, conseqüentemente, são muito importantes no controle do tamanho da partícula. De forma geral, aumentando-se a sua concentração, diminui-se o tamanho da partícula, pois se aumenta a concentração de micelas e, conseqüentemente, aumenta-se o número de partículas formadas por nucleação micelar.

Um parâmetro muito útil na escolha do emulsificante é o HLB (balanço hidrofílico-

lipofílico), que mede a relação entre a parte hidrofílica e a parte lipofílica do emulsificante ou de mistura deles.

A quantidade de emulsificante usada na polimerização em emulsão varia entre 1 e 5% do peso dos monômeros. O efeito da concentração do emulsificante ($[E]$) no aumento do número de partículas poliméricas (N_p) apresenta um valor limite quando $[E]$ é de 8 a 10% do monômero, acima do qual não há aumento do número de partículas (N) mesmo aumentando o valor acima dessas concentrações, que, aliás, são muito altas em relação aos valores usados na prática (FAZENDA,1993).

Quando os monômeros apresentam certa solubilidade em água, a nucleação das partículas pode ocorrer com concentrações do emulsificante abaixo da concentração micelar crítica (CMC), como em certas polimerizações do acetato de vinila. Isso ocorre porque há uma maior afinidade entre o monômero e a água. Assim, a concentração de monômero passa a ser significativa na fase aquosa (em torno de 2,4% em peso para o acetato de vinila) e há uma maior afinidade entre o radical oligomérico e a água. Esses fatores tornam possível que o radical oligomérico propague na fase aquosa até atingir um tamanho crítico no qual se torna insolúvel na fase aquosa. Esse radical passa a formar então uma nova partícula polimérica, sendo este mecanismo de nucleação chamado de nucleação homogênea (ARAÚJO,1999)

Como na maioria dos casos, os monômeros são insolúveis ou muito pouco solúveis em água, a nucleação das partículas em emulsão ocorre quando a concentração do emulsificante está acima da concentração micelar crítica (CMC), ou seja, o mecanismo de nucleação preponderante é o micelar.

Os emulsificantes aniônicos são usualmente empregados quando o pH durante e após a polimerização é fracamente alcalino, isto é, entre 7 e 9; são muito freqüentes na polimerização em emulsão. Os emulsificantes catiônicos atuam em pH ácido e praticamente não é usado nesse tipo de polimerização. Os do tipo não-iônico são usados em pH ácido e alcalino e

também são frequentes nesse tipo de polimerização.

2.1.2 Vantagens e Desvantagens no Processo de Polimerização em Emulsão:

Esse processo traz uma série de características que diferenciam de outros processos de polimerização (suspensão, massa e solução). Vamos destacar algumas vantagens e desvantagens segundo ARAÚJO,1999:

2.1.2.1 Vantagens

- O processo é de fácil controle de temperatura. O calor é dissipado no meio aquoso e removido com trocadores de calor ou através da camisa do reator. Essa segurança no processo permite realizar experimentos em escala laboratorial e industrial com resinas acrílicas, onde ocorre uma forte exotermia minimizando os riscos operacionais.
- A viscosidade da emulsão é relativamente baixa e independente do peso molecular do polímero, uma das razões que permite a obtenção de polímeros de alto peso molecular sem que seja necessário diminuir a velocidade da polimerização, como ocorre na polimerização por adição em solução.
- Os polímeros são obtidos rapidamente e em altas conversões, minimizando problemas de monômero residual.
- O polímero formado apresenta uma distribuição de pesos moleculares diferentes, a depender do número médio de radicais por partículas. Se o mecanismo de terminação predominar em relação aos mecanismos de transferência, e se o número médio de radicais estiver entre 0,5 e 0,8, o efeito da compartimentalização

de radicais nas partículas será considerável.

2.1.2.2 Desvantagens

- Contaminação do polímero com agentes emulsificantes, iniciador e água. Essas “contaminações” são difíceis de remover. Nos sistemas poliméricos na qual a água é um elemento não desejado, se faz necessário uma etapa de coagulação do látex com separação da água. Os emulsificantes podem comprometer algumas aplicações por agregar espuma, reduzirem a resistência à água do filme polimérico ou alterar a coloração.
- A emulsão pode perder a estabilidade e produzir coágulos, incrustações, que se fixam nas paredes do reator dificultando a eficiência de troca de calor, o que pode implicar em leituras erradas no controle do processo e descaracterizar o produto.
- A cinética de coalescência e nucleação das partículas e os modelos matemáticos apresentados para simular estes processos são bastante complexos, de maneira que não há um consenso quanto à forma de abordagem destes mecanismos.

2.2.3 Mecanismo da Polimerização por Adição em Emulsão

O mecanismo da polimerização por adição em emulsão é mais complexo que na técnica de solução ou suspensão. Harkins em 1945 foi o primeiro cientista a elaborar uma teoria na qual procurava explicar qualitativamente os fenômenos envolvidos nesse tipo de polimerização. Posteriormente, Smith e Ewart complementaram o modelo proposto em 1948 de forma quantitativa. Quando se adiciona o emulsificante em água, uma pequena quantidade se dissolve, enquanto que a maior parte fica agrupada na forma de micelas (isso ocorre quando a concentração de emulsificante está muito acima da CMC); há um equilíbrio

dinâmico entre as fases aquosas e micelar. As micelas podem se orientar na forma de bastonetes ou esferas, de maneira que a parte lipofílica (apolar) é orientada para o interior e a parte hidrofílica (polar) é direcionada para fora do agregado. O número e tamanho das micelas dependem da estrutura química do emulsificante e da sua concentração na mistura monomérica. Aumentando a concentração, aumenta o número de micelas, o que significa um grande aumento na superfície micelar.

Quando o monômero insolúvel ou parcialmente solúvel em água é adicionado, a maior parte forma gotas, uma pequena parte se dissolve no meio aquoso, enquanto uma parte também pequena mais significativa se encaminha para as micelas. Cada micela inchada tem tamanho que varia entre 3 a 10nm, enquanto as gotas de monômero são da ordem de 1 -10 μm . O tamanho das gotas de monômero depende da agitação, do tipo de fluxo formado, da razão entre o diâmetro do agitador e o vaso de polimerização, da concentração e tipo de emulsificante. A concentração de micela no meio reacional é na ordem de 10^{17-19} por cm^3 e as gotas de monômeros entre $10^{10} - 10^{11}$ por cm^3 (ARAÚJO,1999). O iniciador está dissolvido na fase aquosa onde os radicais são formados. O lócus fundamental da nucleação se encontra nas micelas. A Figura 1 demonstra a heterogeneidade do sistema inicial com quatro fases distintas: gotas de monômero, micelas, partículas de polímero e fase aquosa.

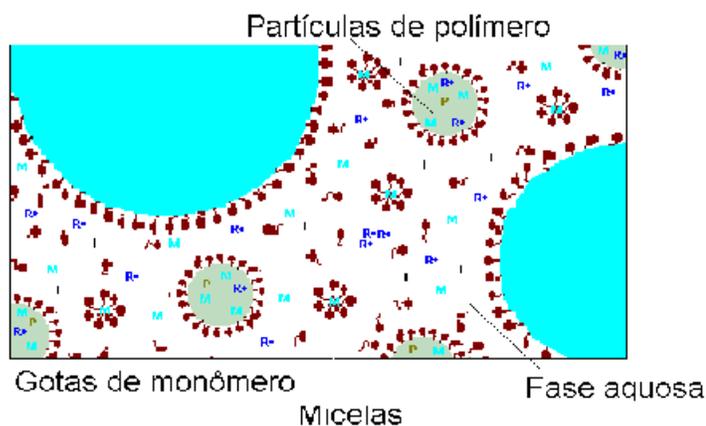


FIGURA 1 – Polimerização em emulsão (SAYER, 1994).

Em 1945, Harkins dividiu a reação de polimerização em emulsão em três intervalos:

Intervalo I: esta fase (Figura 2) é caracterizada pela presença de: **monômeros** (dissolvido no meio, no interior das micelas e nas gotas estabilizada pelo tensoativo), **emulsificante** (presente nas micelas, solubilizado na fase aquosa e adsorvida na gota de monômero). O **iniciador** se decompõe termicamente no **meio aquoso**, ou através de uma reação de oxi-redução, formando radicais livres, que iniciam a polimerização. Ao entrar um radical em uma micela ocorre a reação deste com o monômero presente na micela, formando uma cadeia de polímero e tornando esta micela em uma partícula polimérica. **Esse** período é caracterizado pela nucleação de novas partículas e pelo aumento da taxa de reação, pelo aumento do número de partículas.

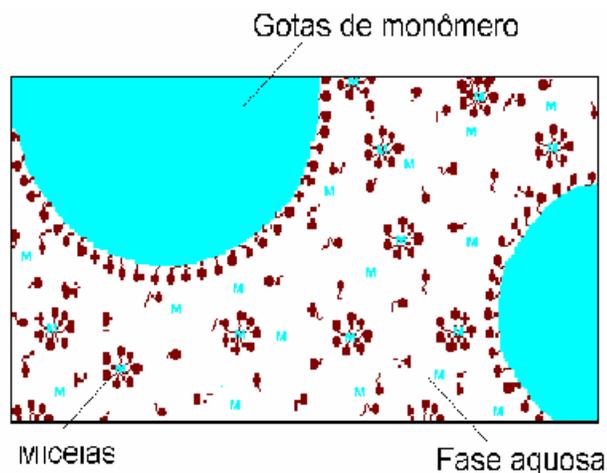


FIGURA 2 – Polimerização em emulsão – Intervalo I (SAYER, 1994).

Intervalo II: neste intervalo (Figura 3) não existem mais micelas, apenas **água, gotas de monômeros e partículas poliméricas**. Ocorre o crescimento do tamanho de partículas e uma redução no número e tamanho das gotas de monômeros que vão migrando das gotas para

as partículas onde ocorre a polimerização. A concentração de monômero e o número de partículas são constantes nesta fase, desta forma a taxa da reação também permanece constante.

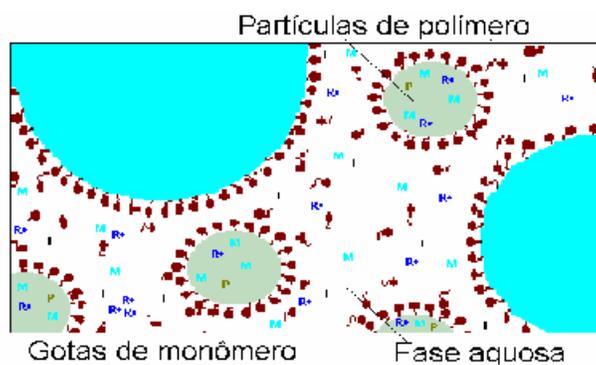


FIGURA 3 – Polimerização em emulsão – Intervalo II (SAYER, 1994).

Intervalo III: neste estágio (figura 4) ocorre a finalização da polimerização com o desaparecimento das gotas de monômeros. A polimerização segue no interior das partículas. Estão presentes as **partículas poliméricas e água**. O número de partículas e o tamanho de partículas permanecem constantes, enquanto a taxa da reação vai diminuindo à medida que a demanda de monômero vai reagindo.

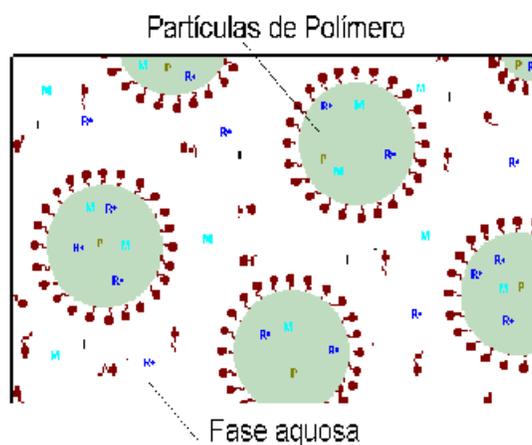


FIGURA 4 – Polimerização em emulsão – Intervalo III (SAYER, 1994).

2.2.4 Cinética da Reação

Smith e Ewart em 1948, baseados na teoria de H. Fikentscher, propuseram um modelo teórico de polimerização que permite a dedução de expressões matemáticas que quantifiquem a cinética deste tipo de reação. Como demonstra as equações a seguir:

$$R_p = K_p [M] \quad (2.1)$$

Onde:

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

K_p = Constante da velocidade de propagação, que é igual a da polimerização.

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

O mecanismo considera que para o intervalo I, todo radical decomposto termicamente no meio aquoso se direciona para as micelas ativas ou para a partícula polimérica onde ocorre a polimerização.

No sítio da reação a concentração de radicais livres é na ordem de 10^{-6} molar, valor superior a outras reações de adição. A cada 10 segundos, em média, um novo radical entra na partícula polimérica. A entrada de um segundo radical pode ocorrer a terminação. Assim, em cada 10 segundos de atividade química caracterizada pela presença de um radical, sucede outros 10 segundos de inatividade química que termina com a entrada de um terceiro radical. Dessa forma, considera-se que uma partícula polimérica não permite a ocorrência de dois radicais livres em seu interior.

Qualquer partícula polimérica passa por esses períodos de atividade e inatividade química, de tal forma que durante a metade do tempo de processo de polimerização permanece ativa e a outra metade inativa. Isso significa que as cadeias em crescimento existentes no sistema são iguais à metade do número de partículas poliméricas, nessas

condições a velocidade de polimerização por cm^3 da fase aquosa é a soma das velocidades existentes em $N/2$ partículas.

$$R_p = \frac{NK_p[M]}{2} \text{ moléculas /cm}^3 \text{ Seg} \quad (2.2)$$

Onde:

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

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

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

N = Número de partículas

A expressão (2.2) 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 a meio.

O número de partículas poliméricas depende do número inicial de micelas que é determinado pela concentração de emulsificante e pela velocidade de formação dos radicais primários. Smith e Ewart em 1948 deduziram a equação 2.3 que relaciona estes parâmetros:

$$N = K \left(\frac{R_i}{\mu} \right)^{2/5} (\alpha [E])^{3/5} \quad (2.3)$$

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.

Uma vez atingido o estado estacionário na polimerização por emulsão, que se caracteriza pelo número constante de partículas poliméricas, 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 obtenção de altas velocidades de polimerização bastando para isso uma alta velocidade inicial de geração de radicais conjugada com alta concentração de emulsificante.

A combinação das equações (2.2) e (2.3) permite a dedução da expressão (2.4):

$$R_p = K [I]^{2/5} [E]^{3/5} [M] \quad (2.4)$$

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.

Até aqui, foram **descritos** os modelos apresentados por Smith e Stewart, em 1989, Richards propôs uma nova equação para determinar o número de radicais por partículas. No modelo anterior não eram contempladas emulsões com partículas poliméricas acima de 500 nm, ou de sistemas em que a taxa de terminação é relativamente baixa, onde é possível a existência simultânea de duas ou mais cadeias em crescimento. Além disso, sistemas que apresentam uma taxa elevada de transferência ao monômero e uma solubilidade em água relativamente alta, apresentam um número médio de radicais por partícula inferior a 0,5. **Esses** casos não se aplicam a equação (2.2), pois o número de radicais por partícula é diferente de 0,5.

Para calcular a concentração de radicais na partícula, Richards em 1989 sugeriu:

$$\bar{n} = \frac{1}{2} \left[\frac{\xi^2/4}{\nu+0} + \frac{\xi^2/4}{\nu+1} + \frac{\xi^2/4}{\nu+2} + \dots \right] \quad (2.5)$$

Onde ξ e ν são dados por

$$\xi = \left(\frac{8 \cdot \rho}{c_i} \right)^{1/2} \quad (2.6)$$

$$\nu = \frac{Kd}{c_i}$$

(2.7)

Onde:

 σ = constante de taxa de absorção de radicais por partícula c_t = constante de taxa de determinação Kd = constante de taxa de desorção de radicais pelas partículas

A equação (2.5) mostra que a determinação do número médio de radicais por partículas (\bar{n}) em sistemas genéricos de polimerização por emulsão é bastante complexa, pois depende da taxa de geração dos radicais, da taxa de terminação de radicais na fase aquosa, da taxa de terminação dos radicais na fase polimérica, da taxa de saída de radicais das partículas, e da taxa de entrada de radicais nas partículas.

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 receita com processos diferentes e originando produtos com características diferentes. A cinética para regime batelada não se aplica na íntegra para semicontínuo 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 renucleação ao mesmo tempo em que as partículas antigas estão crescendo. A essência do modelo teórico ainda é válida. Mesmo para processos semicontínuo ou contínuo, estima-se que as concentrações de monômero presente em cada fase durante a reação passem por estágios como descritos acima.

2.3 NUCLEAÇÃO

A nucleação das partículas poliméricas ocorre no primeiro intervalo do mecanismo

proposto por Harkins em 1945. De maneira geral, a literatura descreve dois tipos de nucleação: micelar e homogênea. Quando os radicais formados na fase aquosa entram nas micelas que são formadas pelo excesso de agente emulsificante (concentração acima da CMC) e inchadas por monômero, ocorre o início da reação com a formação de novas partículas, denominada nucleação micelar, apresentada por Harkins em 1945 e quantificada por Smith e Ewart em 1948, como descrito anteriormente considera que, um radical dá origem a uma partícula polimérica em uma micela.

Quando as partículas são geradas por radicais oligoméricos que crescem até um comprimento crítico e eventualmente precipitam após serem estabilizadas pelo emulsificante, ocorre o fenômeno denominado nucleação homogênea, onde as partículas são formadas pela polimerização no meio aquoso. Esse mecanismo foi inicialmente proposto por Priest em 1952 e modelado matematicamente por Fitch e Tsai em 1971, que acreditavam que a quantidade de emulsificante não interfere no número de partículas formadas. O papel fundamental do emulsificante seria o de manter a estabilidade da partícula e evitar o choque entre elas. A nucleação homogênea coagulativa limitada, demonstrada nos trabalhos de Hansen e Ugelstad em 1978 atualiza a teoria anterior propondo que as partículas formadas por nucleação homogênea podem ser estáveis ou não, dependendo da concentração do emulsificante e do tamanho da partícula. Contribuíram também com a expressão matemática que determina a constante de entrada de radicais por partícula (k_e):

$$k_e = 4.\pi.D_w.r_p.F_p \quad (2.8)$$

Onde:

D_w = Coeficiente médio de difusão dos radicais oligoméricos na água

r_p = Raio da partícula

F_p = Fator de redução da entrada de radicais em uma partícula de raio r_p

Mais tarde, foi proposta por Lichti em 1983, que a nucleação apresenta duas etapas, na

primeira as partículas primárias são formadas e coalescem entre si, para na seqüência dar origem a partícula polimérica estável na segunda etapa.

Em 1984 foi apresentado por Feeney que a nucleação pode ocorrer tanto dentro das micelas (nucleação micelar), quanto na fase aquosa **em que** crescem e eventualmente precipitam (nucleação homogênea). O que diferencia as partículas primárias das partículas poliméricas é **a** taxa de polimerização e a estabilidade. As partículas poliméricas primárias se caracterizam pela instabilidade e pela taxa de polimerização mais lenta (menor concentração de radicais).

O mecanismo que origina novas partículas poliméricas é bastante complexo, porém objeto de estudo de muitos pesquisadores devido à importância **desse** fenômeno que determina o número de partículas que é fator determinante na distribuição do tamanho de partículas. Além disso, o conhecimento **desse** mecanismo é importante para evitar a formação de uma nova população de partículas durante a polimerização em emulsão. É importante frisar que o número de partículas em uma polimerização em emulsão afeta a taxa de reação, sendo esta proporcional ao número de partículas.

Os mecanismos propostos até aqui apresentam esclarecimentos satisfatórios para alguns processos específicos, de maneira geral alguns desencontros nesta teoria evidenciam a necessidade de maior esclarecimento no mecanismo de nucleação de novas partículas poliméricas.

2.4 LÁTEX DE PARTÍCULAS OCAS

A literatura descreve que a obtenção de látex de partículas ocas é dispendiosa, limitada e custosa, porque são muitos os parâmetros que afetam a preparação e as propriedades destes

látex de difícil entendimento e grande complexidade. Portanto, há muito que ser estudado sobre partículas ocas, que consiste basicamente em partículas com morfologia casca-núcleo, formadas por uma casca de polímero geralmente hidrofóbico e com um núcleo carboxílico hidrofílico que permite a expansão da partícula após a neutralização através do inchamento osmótico. Um dos maiores desenvolvimentos na área de polimerização em emulsão nas últimas duas décadas tem sido, segundo Mc Donald & Devon, 2002, a habilidade em produzir partículas ocas. Fato que tem contribuído muito para a síntese e desenvolvimento de látices de partículas estruturadas.

As partículas ocas são materiais poliméricos obtidos a partir da polimerização em emulsão em múltiplos estágios. São formadas por uma casca estruturada que reveste um núcleo hidrofílico. Uma grande diversidade de técnicas têm sido propostas para introduzir espaço vazio dentro de uma partícula polimérica:

- a) Inchamento osmótico (BLANKENSHIP & KOWALSKI, 1986);
- b) Encapsulamento de um não solvente (McDONALD et al., 2000);
- c) Emulsão de água-em-óleo-em-água (KIM et al., 1999);
- d) Inchamento com um solvente (OKUBO & YOSHIMURA, 1996);
- e) Nanocapsulas por miniemulsão (TIARKS et al., 2001);
- f) Incorporação de um agente expensor (WU et al., 1998).

De todas os métodos disponíveis atualmente para produção de partículas ocas através da técnica da polimerização em emulsão, o mais utilizado é o de inchamento osmótico. Sendo que **esse** foi proposto por KOWALSKI et al. (1984) e em seguida modificado por VANDERHOFF et al. (1991). **Esse** processo segue basicamente a rota de polimerização em múltiplos estágios:

- g) Síntese do látex com núcleo hidrofílico;
- h) Síntese da casca hidrofóbica para a partícula de núcleo carboxilado;
- i) Neutralização e inchamento da partícula por difusão.

Na figura 5, é demonstrado o esquema de produção de látex de partículas ocas produzidas através da polimerização em emulsão em múltiplos estágios.

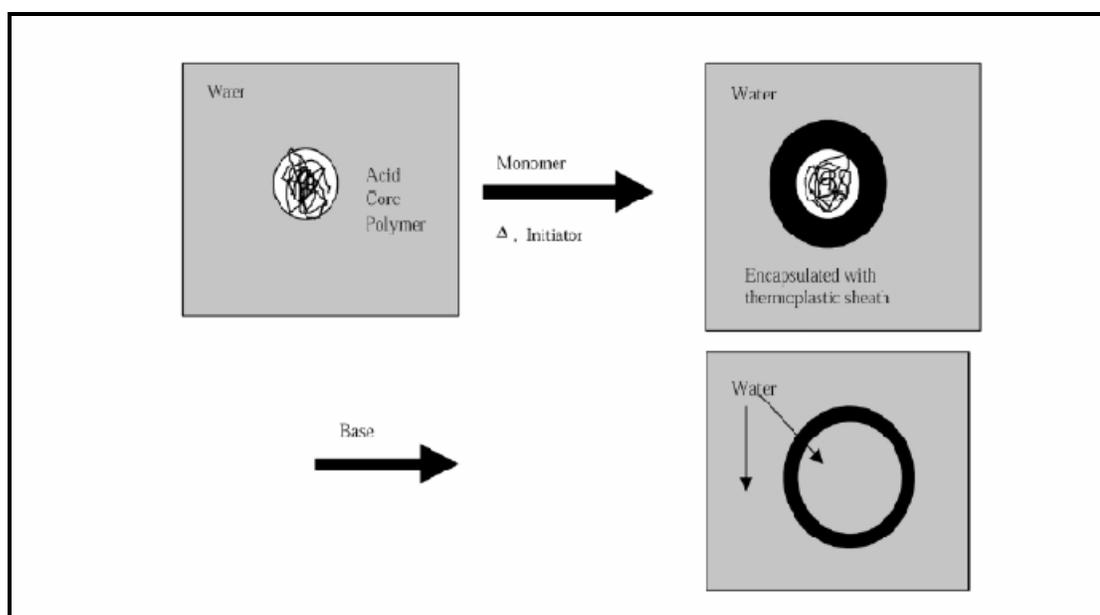


FIGURA 5: Esquema de produção do core-shell por inchamento osmótico (MCDONALD & DEVON, 2002)

Em alguns casos, o processo de obtenção de látex de partículas ocas pode ser mais sofisticado do que previsto acima. Pode envolver uma etapa preliminar de preparação da semente de látex ou realizar etapas intermediárias de formação de cascas que permitem aperfeiçoar a compatibilidade do núcleo hidrofílico à casca hidrofóbica.

A vantagem desses métodos segundo PAVLYCHENCO *et al* (2001) compreende a formação de partículas ocas – partículas que contêm uma cavidade central - com uma

morfologia definitiva no contraste a outras técnicas que dão as partículas que contém diversas cavidades separadas por paredes de polímero.

YUAN *et al* (2005) publicou um artigo referente à preparação de partículas ocas do polímero pela polimerização em emulsão semeada sob adição de baixos níveis de tensoativos. Nesse trabalho, foram estudados os efeitos da taxa de alimentação da mistura de monômero, da concentração de SDBS e de agente de reticulação, DVB, e a relação dos monômeros durante o estágio de formação do núcleo e o estágio de formação da casca na expansão da morfologia da partícula, sendo observado o efeito sobre a distribuição de tamanho das partículas do látex. A característica mais importante desse estudo é a baixa dosagem do emulsificante SDBS, muito menor que a CMC, no estágio da semente e no estágio do núcleo, assim a nucleação e o crescimento das partículas estão sob condições livres de micelas no meio reacional, conseqüentemente, a nucleação homogênea é predominante na polimerização. Esse estudo demonstra que monodispersão de látex de partículas ocas com tamanho grande pode ser obtido quando a taxa de alimentação é baixa, a concentração de SDBS é 0,15% e 0,2% em peso durante o estágio do núcleo e o estágio da casca, respectivamente, a concentração de DVB é 1% durante a preparação da casca, e a razão mássica do polímero da partícula do núcleo à camada da casca é de 1:8. Os resultados mostram que este tipo de polimerização com baixo teor de SDBS é muito eficaz em controlar o tamanho do vazio, o diâmetro da partícula, e as suas distribuições.

HE *et al* (2005) demonstrou que para produzir partículas ocas se faz necessário controlar fatores importantes que devem ser previstos na receita do látex, juntamente com as condições do processo. A casca com agente de reticulação também foi foco de estudo e apresenta um papel importante na formação da estrutura oca. O diâmetro oco máximo foi conseguido usando agente de reticulação em índices de 0,75-1,25% .

PAVLYCHENCO *et al* (2001) investigaram o efeito de condições da neutralização e a

proporção do núcleo – core látex – e da espessura da casca de poliestireno na morfologia da partícula oca. A neutralização dos grupos carboxílicos com bases resulta no crescimento do tamanho hidrodinâmico das partículas. A Figura 6 ilustra a dependência do tamanho hidrodinâmico da partícula em relação ao pH do meio. A base utilizada como agente neutralizante provoca o inchamento da partícula como resultado da força de hidratação dos ânions carboxilado. O gráfico demonstra a maior eficiência ao usar o Hidróxido de Sódio quando comparado ao Hidróxido de Amônio.

O diâmetro máximo da partícula é observado em pHs após a neutralização entre 8 e 9. Entre as duas bases estudadas, NH_4OH é provavelmente mais conveniente do ponto de vista técnico porque seu excesso pode facilmente ser removido do polímero, enquanto o NaOH deve permanecer no filme.

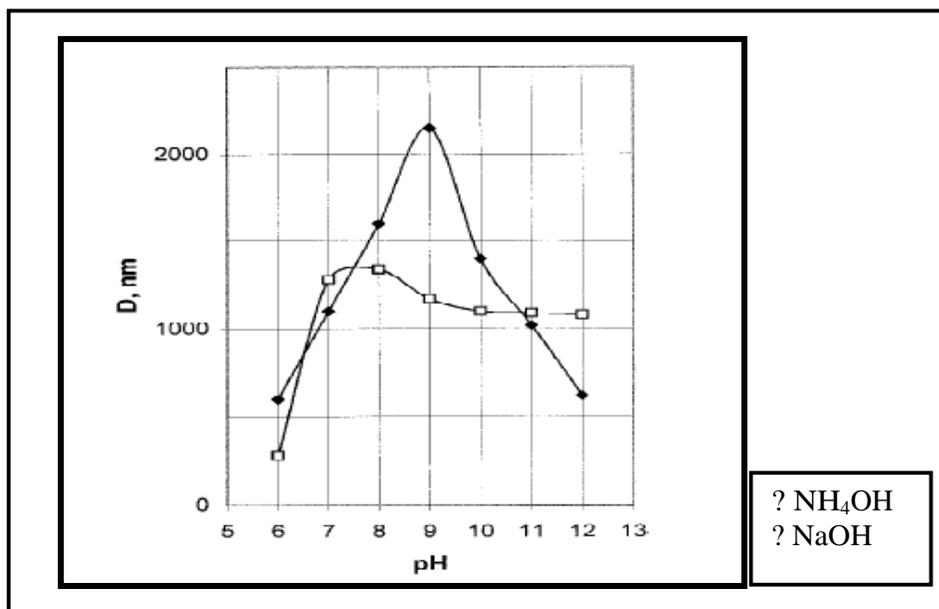


FIGURA 6: Tamanho da partícula em função do pH (PAVLYCHENCO *et al*, 2001)

Uma revisão detalhada resumindo as preparações, as propriedades, e as aplicações das partículas ocas de látex, o método do inchamento osmótico e a tecnologia de encapsulamento de um hidrocarboneto foi realizada por McDONALD E DEVON (2002).

Algumas das exigências essenciais inerentes para tornar os látex feitos pelo inchamento osmótico para aplicações comerciais são:

1- O inchamento do núcleo deve ser relativo ao volume da partícula para dar origem a um micro vazio dentro dela suficiente para dispersar a luz. Isso é definido pelo diâmetro do vazio relativo ao comprimento de onda da luz visível e a espessura da casca. Os produtos ocas comerciais contêm, tipicamente, de 30 a 50% do volume de vazio.

2 A casca deve ter as propriedades apropriadas ao transporte, sendo ajustada pela composição e pela estrutura para facilitar o transporte da água ao interior da partícula.

3. A casca deve ter propriedades termoplásticas na temperatura da expansão e ser suficientemente flexível e uniforme para manter a integridade da partícula. Contudo, deve ser forte bastante evitar o colapso durante condições de processamento ou de aplicação, por exemplo, as forças de compressão experimentadas durante a formação da película de um revestimento e no processo de secagem.

A Figura 7 mostra partículas ocas preparadas por inchamento osmótico.

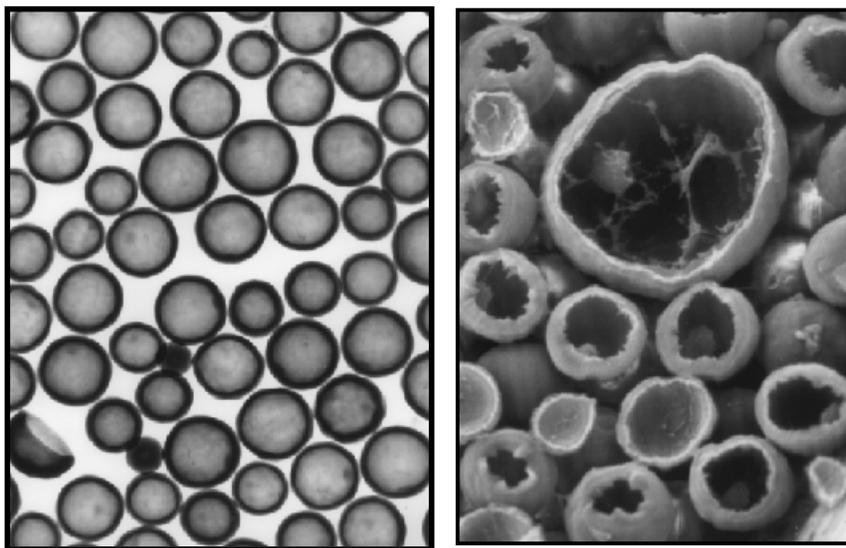


FIGURA 7 - Partículas ocas de poliestireno preparadas por inchamento osmótico
(MCDONALD & DEVON, 2002)

Termodinamicamente, os fatores que influenciam a morfologia da partícula **podem** ser **descritos** nos termos de energia interfacial entre componentes. Gonzalez-Ortiz e Asua (1996) propuseram um conjunto de **modelos dinâmicos** para simular e prever o processo da evolução da morfologia das partículas em polimerização em emulsão semeada. Primeiramente, são formadas as cadeias poliméricas que dão lugar a partículas. Em segundo lugar, se as novas cadeias poliméricas formadas são incompatíveis com o polímero existente no local onde elas são formadas, ocorre a separação de fases. A separação das fases conduz à formação dos domínios. Em terceiro lugar, para minimizar a energia livre de Gibbs, os grupos migram em direção de uma morfologia de equilíbrio. Durante **essa** migração, o tamanho dos grupos pode aumentar: (1) pela polimerização do monômero dentro do grupo, (2) pela difusão das cadeias do polímero dentro do grupo, e (3) pela coagulação com outros grupos. As taxas dos processos 2 e 3 dependem fortemente da viscosidade da partícula. O movimento dos grupos é devido ao equilíbrio entre as forças de atração-repulsão de Van der Waals e a resistência ao fluxo a elevada viscosidade. Estes modelos mostram que os fatores cinéticos são impostos quando a separação completa da fase é requerida.

Concluindo esta revisão bibliográfica, o desenvolvimento de partículas ocas por inchamento osmótico requer a formação por polimerização em emulsão em seqüência de uma partícula estruturada com núcleo composto por um polímero carboxilado e uma ou mais cascas com outro tipo de polímero. O polímero carboxilado que compõem o núcleo deve ser ionizado por mudança do pH ou por hidrólise a certa temperatura como mostra a Figura 8. Um processo subsequente de inchamento irá fazer com que a água presente no meio externo contínuo inche o centro da partícula. Essa água deixa o “vazio” da partícula por evaporação. Fatores estruturais como composição, razão núcleo/casca, e estrutura de reticulação são críticas na obtenção de uma morfologia oca estável. Uma composição típica envolve um núcleo contendo um ácido carboxílico com uma casca composta por poliestireno ou algum

polímero acrílico.

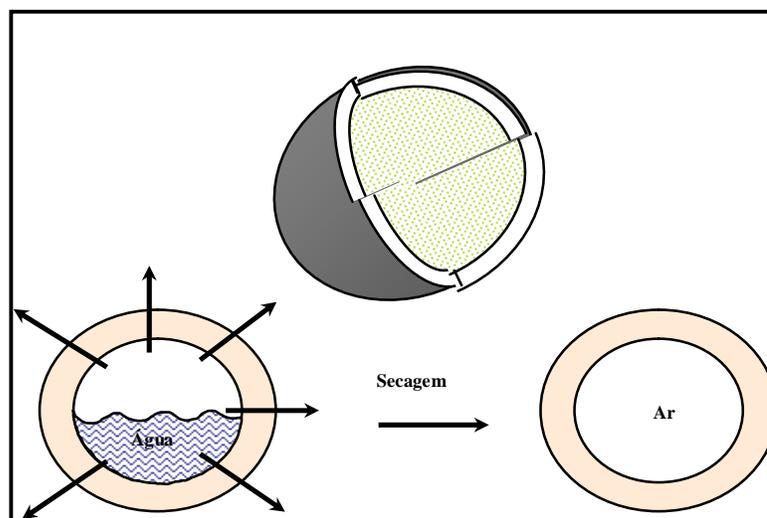


FIGURA 8 – Processo de secagem de látex de partículas ocas (ROHM & HAAS, 2006).

Até aqui, foi apresentada pesquisa de fonte na literatura aberta e uma revisão de estudos acadêmicos que descrevem a obtenção e as propriedades dos látex de partículas ocas. O número de patentes que descrevem a preparação, características, variáveis de composição e aplicações de látex de partículas ocas é extenso, acima de 25 patentes nos Estados Unidos. O processo mais adiantado para fazer látex de partículas ocas por mecanismo de inchamento osmótico foi desenvolvido nos laboratórios da Rohm & Haas.

A patente dos E.U.A. 4.427.836 (KOWALSKI et al., 1984), atribuída a Rohm & Haas, foi a primeira patente que **descreve** um processo que dá forma às partículas ocas com látexes do núcleo-casca sintetizados pela polimerização em emulsão em múltiplos estágios. O núcleo contendo ácido carboxílico é ionizado pela adição de uma base temporária, como amônia ou amina a uma temperatura de 50-100°C. Esse processo é utilizado para atingir a temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero casca e permitir que a base migre para o núcleo e provoque o inchamento da partícula. Na seqüência, será apresentado, também por Rohm & por Haas,

um método para desenvolver uma partícula que contem um núcleo amino-funcional que possa estar inchado pela neutralização com um ácido, descrito na patente 4.469.825 (KOWALSKI & VOGEL, 1984). Um polímero do núcleo capaz de gerar cátions ou ânions pode induzir o inchamento osmótico interno de uma partícula do látex. As propriedades do transporte da casca é uma outra exigência crítica da estrutura dirigida na patente 4.594.363 (BLANKENSHIP & KOWALSKI, 1986). Foi utilizado o NaOH para realizar o inchamento osmótico e introduzido a idéia de intumescer na presença de um solvente. Um componente polar foi empregado na casca hidrofóbica como um plastificante para facilitar o transporte e intumescer o núcleo.

Um trabalho recente que vem dos laboratórios de pesquisa da Rohm & Haas envolve a síntese de partículas com cavidades em um único estágio de polimerização. O processo duplo da síntese reduz o tempo de processo na obtenção das partículas ocas. De maneira geral, o processo de emulsão em semi-contínuo está presente em 50% das patentes publicadas, de acordo com MCDONALD & DEVON (2002). A empresa Rohm & Haas patenteou também as partículas poliméricas do núcleo-casca que têm micro poros no núcleo e um ou os mais canaletas que conecta os micros poros ao exterior da partícula na patente 5.527.613 (BLANKENSHIP, 1996).

De maneira geral, grande parte da literatura está presente em patentes que limitam a disponibilidade de dados e não são conclusivas nas suas exposições.

2.4.1 Aplicações de Látex de Partículas ocas

A polimerização em emulsão é largamente utilizada na produção de adesivos, revestimento para papel e tintas para aplicações internas e externas, sendo estas cada vez mais utilizadas por não conterem solventes tóxicos (a fase contínua na polimerização em emulsão é

a água). Em coberturas arquitetônicas, as partículas ocas espalham a luz contribuindo para a opacidade de filmes orgânicos e reduzindo as quantidades de dióxido de titânio e extensor de pigmento utilizado na formulação das tintas. Em revestimento para papel, suas propriedades de deformação influenciam o brilho do revestimento da folha. Além disso, estas partículas são potencialmente úteis para microencapsulação e liberação controlada de medicamentos. Sendo a água a fase contínua do processo, não utiliza solventes tóxicos e por isso seu estudo é de grande interesse por conseqüente contribuição ambiental.

O forte interesse na produção e controle de morfologia dos látex de partículas ocas, conforme já discutido no capítulo I, quando foi apresentado a justificativa deste estudo, baseia-se no fato que, tais partículas em função de se tornarem ocas por causa do processo de inchamento osmótico, espalham a luz contribuindo desta forma para opacidade dos materiais.

2.4.1.1. Opacidade

Quanto maior o sucesso em impedir que a luz atravesse totalmente a película de um polímero fazendo com que seus raios sejam absorvidos ou refletidos pela película, maior será sua opacidade ou capacidade de ocultação do substrato. O pigmento branco largamente utilizado na indústria para promover a opacidade é o dióxido de titânio e sua eficiência baseia-se na propriedade de espalhamento da luz. A chave para eficiência de espalhamento é a propriedade conhecida como índice de refração (IR). Quanto maior a eficiência de espalhamento da luz do material, maior será o seu IR. O índice de refração pode ser considerado como quanto o raio luminoso é desviado quando atravessa um material. A definição física para esta propriedade - IR é a razão entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz na substância.

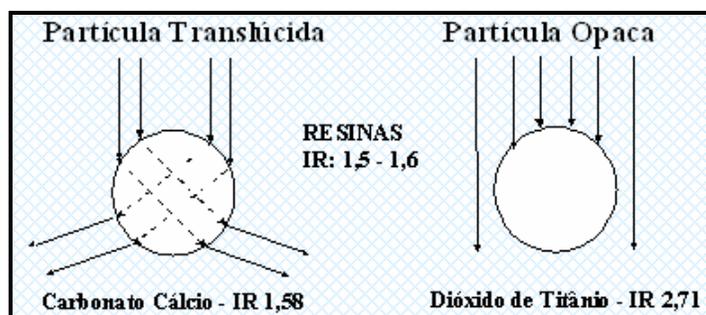


FIGURA 9 – Representação da interferência do IR com relação ao desvio da luz pelo meio (ROHM & HAAS, 2006)

A eficiência de espalhamento depende da diferença entre o pigmento e o meio que o circunda. No caso de uma tinta, os polímeros que servem de veículo para estes pigmentos tem IR na ordem de 1,5. Assim, um pigmento com IR na ordem de 1,5 não é capaz de criar condições para que ocorra refração da luz ou espalhamento e portanto esta composição não resultará em opacidade. A Figura 9 demonstra este fato, já a Tabela 3 apresenta valores de IR para alguns materiais.

TABELA 3 - Índice de refração de Pigmentos e outros materiais. (ROHM & HAAS, 2006)

Materiais	Índice de Refração
Dióxido de Titânio Rutilo	2,73
Dióxido de Titânio Anatase	2,55
Diamante	2,4
Óxido de Zircônio	2,4
Sulfeto de Zinco	2,37
Óxido de Antimônio	2,30
Óxido de Zinco	2,10
Carbonato de Chumbo	2,00
Litopônio	1,85
Carbonato de Cálcio	1,50
Água	1,33
Ar	1,00
Resinas	1,50-1,60

2.4.1.1.1. Efeito da Concentração do Dióxido de Titânio na Opacidade para Aplicação em Revestimentos

Como as propriedades óticas estão mais proximamente ligadas com as características espaciais das partículas de pigmento é preferível pensar em termos de volume e conceito da concentração de pigmento por volume – PVC – que representa o volume do pigmento em relação ao total de volume da tinta seca.

$$PVC = \frac{V_p}{V_p + NV_r}$$

Onde:

PVC = Concentração volumétrica de pigmento

V_p = Volume de pigmento

NV_r = Não-voláteis de resina

Conceitualmente, durante o processo de adição do veículo, será atingido um ponto em que o veículo preenche todos os vazios – CPVC – e onde ocorre uma mudança nas propriedades do filme da tinta.

$$CPVC = \left(\frac{V_p}{V_p} + V_{va} \right) \times 100 \quad (2.10)$$

Onde: $CPVC$ = Concentração crítica de pigmento por volume

V_p = Volume de pigmento

V_{va} = volume de veículo sólido

A Figura 10 mostra o efeito do PVC nas propriedades da película.

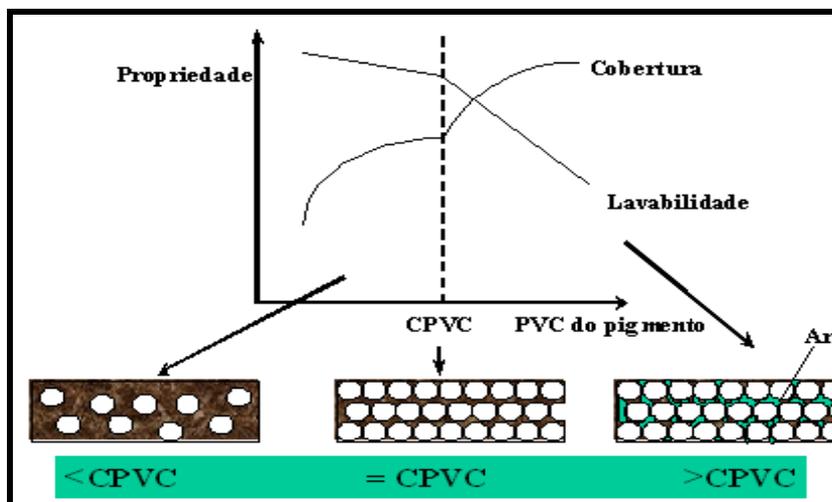


FIGURA 10 – PVC, CPVC e propriedades da película. (ROHM & HAAS, 2006)

A fórmula matemática sugere que, quanto maior o volume de pigmento, maior o PVC, e conseqüentemente maior a opacidade. Porém a adição de dióxido de titânio não é proporcional ao aumento da opacidade, devido à sobreposição de pigmentos. Em resumo, o aumento de PVC até 10% dará um incremento proporcional a opacidade. A partir de 20 a 30% de PVC o incremento será menor, fazendo-o, muito provavelmente, não econômico como mostra a Figura 11.

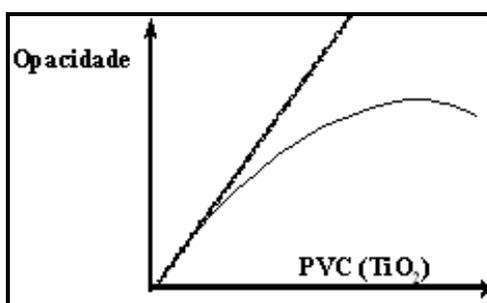


FIGURA 11 – Efeito da opacidade versus porcentagem de PVC de dióxido de titânio (ROHM & HAAS, 2006)

O poder de espalhamento da luz de um pigmento depende das diferenças entre o índice

de refração da película do pigmento e do meio que o envolve. Se a diferença é aumentada, abaixando-se o índice de refração do meio circundante, por exemplo, pela inclusão de ar, um aumento da opacidade poderá ocorrer. O aumento de opacidade ao redor do PVC de 50% ocorre pois há insuficiente meio polimérico para envolver completamente a partícula e, conseqüentemente, bolsões de ar são incorporados causando descontinuidade ao meio polimérico, aumentando dessa forma o poder de espalhamento do meio. No caso de um PVC 50%, a maior parte das partículas são cargas minerais. Como comentado no parágrafo acima, o aumento de PVC através da adição de Dióxido de Titânio atinge uma opacidade ótima em PVC na região entre 10 e 20% de PVC, acima disto ocorre uma sobreposição das partículas reduzindo o efeito da opacidade.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 INTRODUÇÃO

Com o objetivo de facilitar a compreensão da metodologia, equipamentos, reagentes e procedimentos experimentais utilizados neste trabalho, este capítulo foi dividido em quatro seções. A primeira seção apresenta uma breve descrição dos reagentes utilizados e seus respectivos fornecedores; na segunda é descrita a unidade experimental, a terceira parte trata de descrever os procedimentos utilizados na síntese de obtenção do látex de partículas ocas, desde a produção da semente até a expansão do núcleo após a neutralização. **Nessa** etapa serão apresentadas também as receitas produzidas na parte experimental. **Finalmente, a** quarta seção aborda as técnicas utilizadas para a caracterização dos látex produzidos nas fases precedentes.

3.2 REAGENTES

Os monômeros a seguir foram usados para a preparação do látex: **metacrilato de metila – MMA, ácido metacrílico – MAA, acrilato de butila – BA**, produzidos pela Basf S.A., todos os qualidade p.a. usados na forma que se encontram. O **estireno** utilizado para formação da casca da partícula foi fornecido pela Innova S.A, com grau de pureza superior a 99,9%, e concentração do inibidor p-terc-butilcatecol de 12 PPM. O **divinil benzeno – DVB** – produzido pela Fluka, foi utilizado como agente de reticulação na forma que se encontra sem nenhuma purificação preliminar.

Como iniciador foi utilizado o **persulfato de potássio – KPS** – fornecido pela

empresa Vetec em grau p.a e como tensoativo solução de **dodecilbenzeno sulfonato de sódio** – **SDBS** – a 20% em água destilada. Produzidos pela Fluka usados sem purificação preliminar. Para a neutralização e inchamento da partícula foi utilizado o **hidróxido de amônio** – **NH₄OH** – fornecido pela Biotec de qualidade p.a. **Água destilada** é usada na síntese do látex e no preparo de amostras.

3.3 UNIDADE EXPERIMENTAL

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Controle de Processos – LCP – do Departamento de Engenharia Química e Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. A unidade experimental aqui descrita foi utilizada para a produção da semente no processo em batelada, do *Core Látex* e do *Core Shell* em processo semi-contínuo.

3.3.1 Unidade Experimental A

A unidade experimental a ser utilizada para a realização dos experimentos iniciais é constituída de um reator tipo tanque agitado encamisado com cinco bocas para alimentação, construído em vidro de borossilicato (FGG Equipamentos Científicos), com ausência de chicanas internas, volume de um litro e diâmetro de 100 mm.

Na tampa do reator está localizada as cinco entradas, onde a entrada central é usada para a haste do agitador. O orifício lateral é colocado um termopar para controle de temperatura expressa °C, o qual tem contato direto com o meio reacional e um tubo de vidro por onde é injetado nitrogênio a fim de tornar o meio reacional livre de oxigênio, causador de inibição na polimerização. Na produção do *Core Látex* e do *Core Shell* são necessários duas alimentações simultâneas: a) alimentação de monômeros; b) alimentação do iniciador; sendo

possível através de duas aberturas laterais, próximas ao agitador. A quinta e última entrada permite o acesso ao meio reacional para realização de amostragem e carga dos reagentes, quando necessário.

No reator foi utilizado um agitador com impelidor tipo hélice tripla, com diâmetro total de giro de 60 mm. O controle da agitação é realizado por meio de um agitador mecânico modelo 713 D, da marca FISATOM, alimentado por um motor de corrente contínua com comando digital e possibilidade de operar em uma faixa de rotação de 90 a 500 rpm.

A manipulação da temperatura do meio é feita pela circulação de água através da camisa do reator, sendo que **essa** água é aquecida por meio de um banho termostático modelo MQBTCA – 100, da marca Micro Química.

O controle da temperatura é realizado por intermédio de um termopar, da marca Ecil, com referência eletrônica, conectado a um amplificador de sinal e, posteriormente, a um conversor com display analógico que recebe o sinal elétrico e exibe um valor correspondente de temperatura em °C.

Além desses equipamentos, existe ainda um cilindro de nitrogênio pressurizado conectado ao reator, sendo que a alimentação do nitrogênio ao reator é controlada por meio de uma válvula manual. Para evitar a perda do monômero do meio reacional por evaporação e arraste, se utiliza um condensador resfriado à água e conectado a um dos bocais do reator.

A distância entre o impelidor do agitador e o fundo do reator é de aproximadamente 20 mm e sua haste possui uma inclinação reta.

A Figura 12 apresenta o esquema do reator e dos equipamentos auxiliares na produção do material.

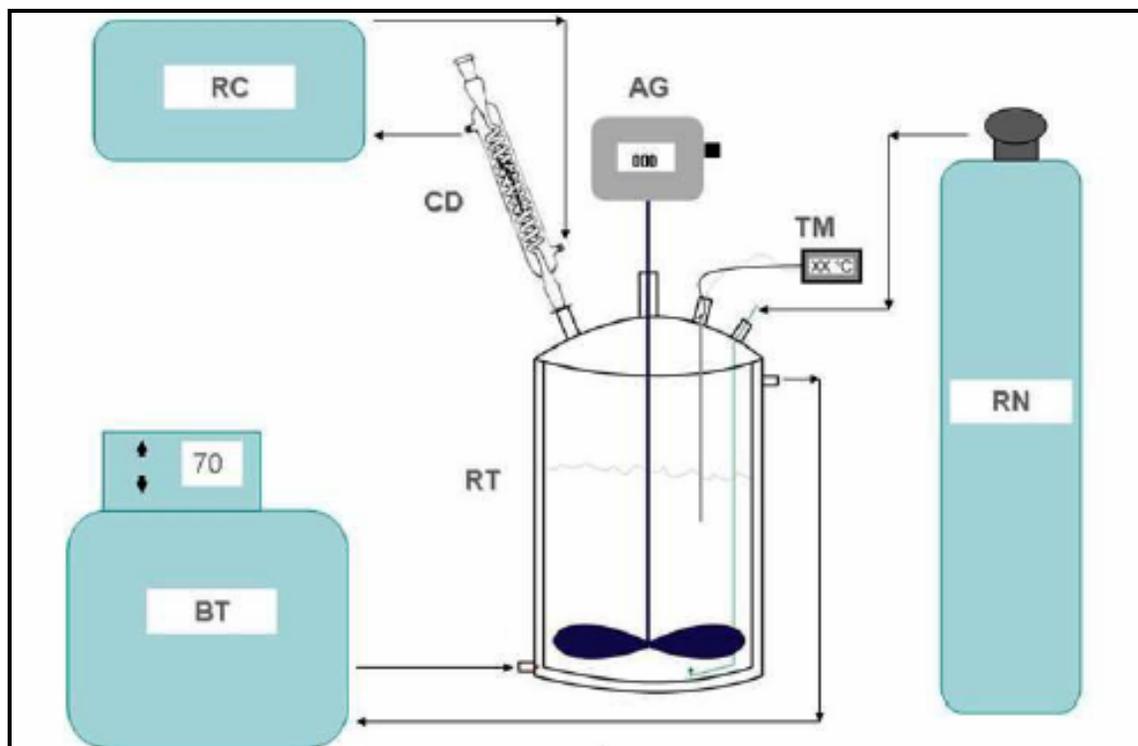


FIGURA 12 – Esquema do sistema de polimerização no reator (ROMIO, 2007)

AG - Agitador Mecânico

BT – Banho Termostático

CD – Condensador

RC – Reservatório do Condensador

RN – Reservatório de Nitrogênio

RT – Reator 1000 ml

TM – Termômetro

3.3.2 Unidade Experimental B

A unidade experimental utilizada para a realização da neutralização é constituída por balão de vidro, com volume total de 500 ml, e um banho de óleo de silicone, onde o mesmo (é

o balão de vidro?) **SIM** fica imerso no decorrer da neutralização. No balão é acoplado um condensador e uma bureta para adição controlada do NH_4OH . Com o auxílio de um cronômetro é verificado o tempo de adição da base.

Foram tomadas amostras de tempos em tempo, para avaliação da evolução do pH, a reação é encerrada após o alcance da neutralização, ou seja, pH acima de oito. Feito isso, é mantido na temperatura da neutralização por aproximadamente 1 hora.

3.4 SÍNTESE DO LÁTEX DE PARTÍCULAS OCAS

O procedimento adotado neste trabalho consiste em 4 etapas de polimerização. Primeiramente, há a obtenção de sementes de látex, seguido pela segunda etapa, em que foi realizada a síntese das partículas que irão constituir o núcleo carboxilado utilizando as sementes obtidas na etapa 1. O látex obtido nesta etapa será denominado *Core Látex*. A terceira etapa consiste na formação da casca da partícula (*Core Shell Látex*). Na última etapa foi realizada a neutralização, em que usamos uma base que serve para intumescer o núcleo da partícula que contém os polímeros carboxilados. A neutralização foi feita com controle de temperatura, pois esta deve oscilar, preferencialmente, entre 5 a 10 °C acima da temperatura de transição vítrea (T_g) dos polímeros presentes na casca da partícula.

A seguir apresentamos as receitas e os procedimentos utilizados para realização de cada etapa.

3.4.1 Preparação das Sementes

Inicialmente, foi preparada a semente de látex para controle do tamanho de partícula de acordo com a formulação apresentada na Tabela 4. A escolha dos monômeros para

realização da semente foi feita objetivando o controle de formação e tamanho de partícula. Para garantir a nucleação micelar foi utilizado acrilato de butila. As demais proporções monoméricas foram sugeridas no sentido de manter a afinidade com as etapas seguintes. Esta reação foi realizada através de uma polimerização em emulsão em batelada a 80°C. Primeiro, foi misturado o iniciador em meio aquoso com auxílio de agitação mecânica. Na sequência, foi alimentado o reator com água, MAA, MMA, BA e SDBS. O sistema foi inertizado com nitrogênio gasoso por 30 minutos. Feito **isso**, foi elevada a temperatura do sistema para 80°C e a reação iniciou com a adição da solução de iniciador. A temperatura foi mantida em 80°C e a velocidade de agitação de 200 rpm, até alcançada os 180 minutos de reação. Após as 3 horas de reação, a temperatura foi elevada para 90°C e mantida por 4 horas para remoção de monômero residual.

TABELA 4 - Formulação usada na preparação da semente do Látex

COMPONENTES	QUANTIDADE	QUANTIDADE
Carga Inicial	(gr)	(%)
MMA	5,50	1,071
MAA	0,56	0,109
BA	6,50	1,266
SDBS	0,06	0,012
Água destilada	450,00	87,613
Água destilada	50,00	9,735
Persulfato de Potássio	1,00	0,195
Total	513,62	100,000

3.4.2 Síntese do Látex com Núcleo Hidrofílico - *Core Látex*

Um dos grandes problemas deste do processo de obtenção do *Core Látex* poliméricos nesta segunda etapa é a instabilidade do sistema. A baixa quantidade de surfactantes e a alta hidroflicidade das partículas neste estágio conduzem a baixa estabilidade do látex. A patente 4,427,836, (KOWALSKI et al., 1984) indica a necessidade de remoção de coágulo por filtração. PAVLYUCHENKO *et al* (2001), **resolveu esse** problema reduzindo o sólido total do látex e aumentando a concentração de iniciador. Vale comentar que na prática, como aponta a literatura, foram realizadas várias reações sem sucesso, com formação de coágulos. De maneira que, as variáveis planejadas **nessa** etapa, como diferentes tipos de surfactante, e diferentes percentuais daqueles tensoativos, ficou prejudicada.

Para esta formulação, se faz necessário escolher monômeros de alta solubilidade em água. Para garantir que a produção do núcleo **seja** de maneira estruturada, foi utilizado DVB para formação de reticulação para sustentar o core construído.

Inicialmente, o reator é carregado com água e a semente obtida no processo anterior. Na seqüência, são preparadas duas soluções aquosas que foram empregadas nas alimentações. O KPS é solubilizado em água, juntamente com SDBS e alimentado simultaneamente com a solução de monômeros (MMA, AMA e DVB) a uma vazão de 0,24 ml/min para alimentação de monômeros e 0,34 ml/min para alimentação da solução aquosa de iniciador e surfactante. As alimentações foram feitas por 240 minutos com o meio reacional a temperatura de 80°C e depois de finalizadas as alimentações elevou-se a temperatura a 90°C por 90 minutos. Foram realizadas reações com diferentes concentrações de sementes e de *Core Látex*, tendo como objetivo estudar o efeito destes parâmetros na morfologia do tipo *core-shell* das partículas finais, que serão mais tarde precursoras das partículas ocas após a etapa de neutralização. Na Tabela 5 são mostradas as receitas para síntese do *Core Látex*.

TABELA 5 - Formulações usadas na preparação do Core Látex.

REAÇÕES	CL03	CL04
COMPONENTES	(%)	(%)
MMA	6,93	5,64
MAA	3,00	2,42
DVB	0,06	0,04
KPS	0,09	0,07
SDBS	0,02	0,03
Água Destilada	74,87	61,21
Semente	15,04	30,59
TOTAL	100	100

3.4.3 Síntese de Formação da casca Hidrofóbica

A maioria dos trabalhos aponta o estireno como monômero presente na formação da casca. PAVLYUCHENKO *et al*, 2001, concluiu em seu artigo que a combinação dos monômeros estireno-acrilonitrila-divinilbenzeno são mais favoráveis para a composição da formação da casca quando comparada ao poliestireno, devido a maior afinidade com o núcleo e resistência adquirida através da reticulação formada com o DVB.

Neste trabalho necessariamente utilizamos estireno para a construção da casca, devido à disponibilidade e viabilidade econômica, bem como por se tratar de um monômero com alto índice de refração e alta hidrofobicidade. A característica de baixa afinidade com água deve favorecer a construção de uma estrutura de *core-shell*.

A terceira etapa consiste na formação da casca da partícula (*Core Shell Látex*). O

procedimento é semelhante ao utilizado na obtenção do *Core Latex*. As diferenças são que, desta vez, o *Core Latex* é utilizado como semente da reação, o monômero alimentado é somente estireno ou outro comonômero conforme pré-estabelecido nas receitas mostradas na Tabela 6. O procedimento de partida das reações foi realizado carregando o reator com água e core látex. A solução aquosa de persulfato, água e SDBS é homogeneizada através de agitação mecânica. A reação segue com duas alimentações simultâneas com vazão de 1,08 ml/minutos para alimentação dos monômeros e com vazão de 0,68 ml/minutos para alimentação da solução aquosa de KPS e SDBS. A temperatura foi mantida a 75°C e a velocidade de agitação de 240 rpm, até alcançar os 180 minutos de reação. Após 3 horas de reação, a temperatura foi elevada a 90°C e mantida por 1 hora para remoção de monômero residual.

Foram planejadas reações com DVB, **objetivando** reticular a casca e, desta maneira, segurar a sustentação da casca após processo de secagem. No entanto, as reações não foram concluídas em função da instabilidade do sistema, **provavelmente** devido a alta concentração de DVB utilizado (10% em massa, em relação ao estireno). **Dessa** forma, foi dada seqüência no trabalho com a casca formada unicamente com estireno.

Com o objetivo de estudar o efeito na morfologia do tipo *core-shell* das partículas finais, que serão mais tarde precursoras das partículas ocas após a etapa de neutralização, foram realizadas reações com diferentes concentrações de sementes e de *Core Látex*.

TABELA 6 - Formulações usadas na preparação do Core Shell

REAÇÕES	CS07	CS05	CS04	CS03
COMPONENTES	(%)	(%)	(%)	(%)
STY	31,71	29,04	31,58	29,04
DVB				
KPS	0,32	0,29	0,32	0,29
SDBS	0,19	0,28	0,19	0,28
Água destilada	49,69	38,23	49,66	38,23
CL03	18,08			32,16
CL04		32,16	18,25	
TOTAL	100,00	100,00	100,00	100,00

3.4.4 Neutralização e Inchaço da Partícula

A última etapa da síntese de formação do látex de partícula oca é a neutralização, que consiste na adição de uma substância alcalina capaz de neutralizar os grupos carboxílicos presentes no interior das partículas por difusão. A etapa de neutralização resulta na expansão das partículas e formação do vazio **nelas**, através da água-enchimento.

Este procedimento foi realizado em balão de vidro imerso em banho de óleo de silicone sem agitação. A neutralização foi feita a uma determinada temperatura, pois esta deve sempre oscilar entre 5°C e 10 °C acima da temperatura de transição vítrea (T_g) dos polímeros presentes na casca da partícula. Todos os látex foram diluídos para se ter como padrão um teor de sólidos de 20% e submetidos a uma temperatura de aproximadamente 100°C e outras

amostras a aproximadamente 110°C através de banho-maria com óleo de silicone. Nessas temperaturas foram adicionados NH_4OH até pH básico. As amostras permaneceram naquela temperatura até completa neutralização, por aproximadamente 2 horas.

Foram tomadas amostras em determinados intervalos de tempo, avaliando o pH e o diâmetro médio das partículas, que foi medido por Espalhamento Dinâmico da Luz .

3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS OCAS

Diferentes técnicas foram utilizadas para avaliar a evolução da reação em cada etapa da síntese, de forma a aumentar o conhecimento sobre todo o processo da produção das partículas ocas através da polimerização em emulsão. Além disso, deve-se caracterizar adequadamente a partícula oca final, podendo-se empregar para isto diferentes técnicas analíticas.

3.5.1 Conversão Gravimétrica

A conversão gravimétrica é a razão entre a massa de polímero presente no reator e a massa de monômero alimentada ao meio reacional. A massa de polímero é calculada a partir do resíduo seco obtido pela evaporação de uma amostra de látex em uma estufa a vácuo da marca Marconi, modelo MA 030 e uma balança analítica da marca GEHACA modelo BG-200. Para calcular a massa de polímero é necessário subtrair a massa de hidroquinona sólida adicionada para parar a reação e a fração de sólidos não poliméricos (emulsificante e iniciador) presentes no resíduo seco.

$$F_p(t) = \frac{RS - HID}{LA} - F_{snp}(t) \quad (3.1)$$

Onde $F_{snp}(t)$ é a fração mássica de sólidos não poliméricos; HID é a massa de hidroquinona sólida adicionada à cápsula, RS é a massa de resíduo seco; LA é a massa de látex adicionada à cápsula; e $F_p(t)$ é a fração mássica de polímero no reator.

Fazendo o balanço de massa para determinar F_{snp} , obtém-se:

$$F_{snp}(t) = \frac{mSNP(0) + mSNP_a(t)}{mR(0) + m_a(t)} = \frac{mSNP(t)}{mR(t)} \quad (3.2)$$

Onde $mSNP(t)$ é a massa de sólidos não polimérico presente no reator no instante t ; $mSNP_a(t)$ é a massa de sólidos não polimérico alimentada ao reator até o instante t (exclui-se o SNP da carga inicial e o iniciador adicionado em $t = 0$); $mR(t)$ é a massa do meio reacional presente no reator no instante t ; $m_a(t)$ é a massa alimentada ao reator após o início da reação (exclui-se a carga inicial e a sol. de iniciador adicionada em $t = 0$); $F_{snp}(t)$ é a fração mássica de sólidos não polimérico no instante t .

Para obter a conversão instantânea é necessário calcular a fração de monômero que estaria presente no reator se não houvesse reação (massa de monômero alimentada até o instante t dividida pela massa do meio reacional no instante t). Fazendo o balanço de massa:

$$F_{mi}(t) = \frac{mM(0) + mM_a(t)}{mR(0) + m_a(t)} = \frac{mM(t)}{mR(t)} \quad (3.3)$$

Onde $mM(t)$ é a massa de monômero presente no reator no instante t ; $mM_a(t)$ é a massa de monômero alimentada ao reator até o instante t (exclui-se o monômero da carga

inicial); e $F_{mt}(t)$ é a fração mássica de monômero no instante t . A conversão gravimétrica instantânea (X_i) será dada por:

$$X_i = \frac{F_p(t)}{F_{mt}(t)} \quad (3.4)$$

A conversão gravimétrica global é dada por:

$$X = \frac{F_p(t)mR(t)}{F_{mt}(t_{final})mR(t_{final})} \quad (3.5)$$

Quando F_{mt} tende a F_p , a conversão tende a 1,00, o que significa que praticamente ocorreu 100% da polimerização. A conversão é usualmente expressa em termos percentuais. Através da curva de conversão é possível se fazer leituras sobre o andamento da reação, podendo apontar possíveis retardamentos ou algum efeito que interfira na reação. A tangente da curva da conversão contra o tempo é igual a taxa de polimerização. Essa taxa será constante se a tangente for constante.

3.5.2 Número de Partículas

O número médio de partículas por grama de látex é calculado a partir do diâmetro médio de partícula, obtido por dispersão dinâmica de luz, e da conversão obtida por gravimetria. A partícula analisada por dispersão dinâmica de luz está isenta de monômero, só contendo polímero em seu interior. Assim, o volume médio de uma partícula não inchada por monômero (v_p) é dado por:

$$v_p = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{dp}{2}\right)^3 \quad (3.6)$$

O número médio de partículas por grama de látex será dado por:

$$N_p = \frac{F_p(t)}{v_p \rho_{Pol}} \quad (3.7)$$

Onde v_p é o volume médio de partícula; d_p é o diâmetro médio de partícula; ρ_{Pol} é a densidade do copolímero; e N_p é o número médio de partículas por grama de látex.

3.5.3 Dispersão Dinâmica da Luz – Determinação do diâmetro médio

A técnica de dispersão dinâmica da luz permite determinar o diâmetro da partícula através da medida da taxa de difusão das partículas através do fluido. Para medir a taxa de difusão das partículas, 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. Como as partículas mudam de posição no fluido e em respeito às demais devido ao movimento Browniano, o tipo de interferência, e conseqüentemente a intensidade de luz, muda para o detector. As partículas maiores mudam de posição mais devagar, e causam uma lenta flutuação de intensidade para o detector, ao contrário das menores, que se movem mais rapidamente e causam rápidas flutuações de intensidade. Essas flutuações na intensidade contêm informação sobre a taxa de difusão das partículas. Conhecendo-se a temperatura, viscosidade, índice de refração do fluido e determinando-se o coeficiente de difusão com a equação de Stokes-Einstein, obtém-se o tamanho de partícula.

$$D = \frac{k_B \cdot T}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot d} \quad (3.8)$$

Onde D é o coeficiente de difusão; k_B é a constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-16} \text{ erg/}^\circ\text{K}$); T é a temperatura em Kelvin; η é a viscosidade do diluente; e d é o diâmetro esférico hidrodinâmico equivalente.

Esse ensaio foi realizado no equipamento Zeta Sizer Nano-S, nano séries da marca Malvern instruments, alocado no Laboratório de Controle e Processos – LCP, da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.

3.5.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica fornece informação sobre a morfologia e distribuição de tamanhos de partícula, necessário para caracterizar a partícula estruturada.

As imagens foram obtidas através de um equipamento da marca JEOL, modelo 2010, alocado no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Luterana do Brasil (ULBRA) e no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC.

Para o preparo das amostras de MET foi utilizado 0,5 ml do látex diluído em 10 ml de água destilada. Algumas gotas desta amostra diluída foram espalhadas em uma grade de cobre de 200 mesh, permanecendo por 12 horas para secar. Em seguida a amostra foi analisada a 100 Kv.

3.5.5 Determinação do Poder de Cobertura – Opacidade

O poder de cobertura é medido através da razão de contraste determinada numa extensão de uma película imediatamente após sua aplicação para análise de cobertura úmida e após o processo de secagem para cobertura seca. A razão de contraste foi medida através do

espectrofotômetro modelo X-Rite, alocado no Laboratório de Qualidade – unidade I – da Resicolor Tintas e Vernizes.

O ensaio é realizado através da leitura do filme de 200 µm estendido em papel tipo “Leneta”, onde contempla uma faixa preta no centro do papel em branco.

A razão de contraste é expressa em percentagem segundo a equação abaixo:

$$RC(\%) = \frac{Vp}{Vb} \times 100$$

Onde

RC = razão de contraste

Vp = valor da refletância obtido sobre a parte preta da cartela

Vb = valor da refletância obtido sobre a parte branca da cartela

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste Capítulo estão reunidos os resultados e comentários acerca da produção de Látex de partículas ocas através da polimerização em emulsão e a determinação das propriedades relevantes do material em estudo. A sua organização tem por objetivo permitir um entendimento claro das etapas percorridas na elaboração deste trabalho e analisar os resultados obtidos.

Nos primeiros ensaios foram destacados os resultados das conversões, números de partículas, que se referem ao andamento da reação. Na seqüência, foram demonstrados os tamanhos das partículas produzidas nas diversas etapas e finalmente a opacidade medida por razão de contraste e a microscopia com o objetivo de evidenciar a morfologia da partícula produzida.

4.1 SÍNTESE DO NÚCLEO CARBOXILADO - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DA SEMENTE NA POLIMERIZAÇÃO ALIMENTADA DO *CORE LÁTEX*

O látex semente foi obtido com tamanho médio de partícula de 76,5 nm, **esse** valor se manteve durante a etapa de decomposição térmica do iniciador residual realizada por 8 horas a 95°C, o que indica uma boa estabilidade do sistema. Esta etapa é importante para evitar que o iniciador não decomposto possa interferir na etapa seguinte de reação. A seguir, foram realizadas duas reações (CL03 e CL04) com variação da concentração de semente nas formulações para obtenção do *Core Latex*. Como pode-se observar na Tabela 5. A reação CL03 é realizada com um percentual de 15% de sementes em relação à massa total do sistema. Já na reação CL04 **esse** percentual foi aumentado para 31% . Como esperado nestas

reações, a Figura 13 indica o crescimento gradativo das partículas a partir das sementes poliméricas. Para uma menor concentração de semente, ou seja, um menor número de partículas iniciais obtém-se um tamanho final de partícula maior (234 nm), que ao utilizar uma maior concentração de semente (199 nm), como seria de se esperar.

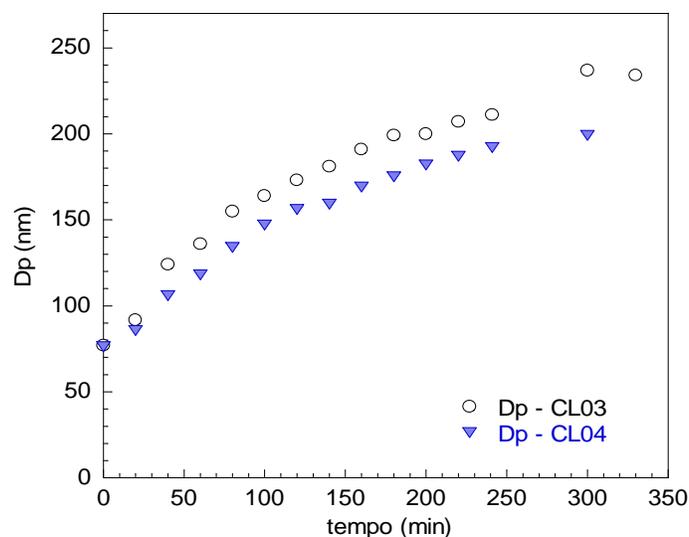


FIGURA 13 - Comparação dos diâmetros médios das partículas das reações *Core Latex*.

Ao analisar a conversão instantânea de ambas as reações através da Figura 14, pode-se observar que a taxa de reação de CL03, quando comparada com a taxa de reação de CL04, é quase sempre inferior. Apenas no início da reação, quando ocorreu certa inibição da reação CL03 e pequeno acúmulo de monômero é que ocorreu uma maior taxa, após esse ponto a taxa de CL03 foi sempre inferior. Como a taxa de alimentação dos monômeros é menor e a concentração inicial de partículas é maior em CL04, e apesar da concentração de iniciador, proporcional ao monômero alimentado, ser menor em CL04, a taxa de reação é maior. Esse é um efeito da compartimentalização do sistema, que indica que o maior número de partículas aumenta o número total de radicais presentes no locus de polimerização (partículas de polímero).

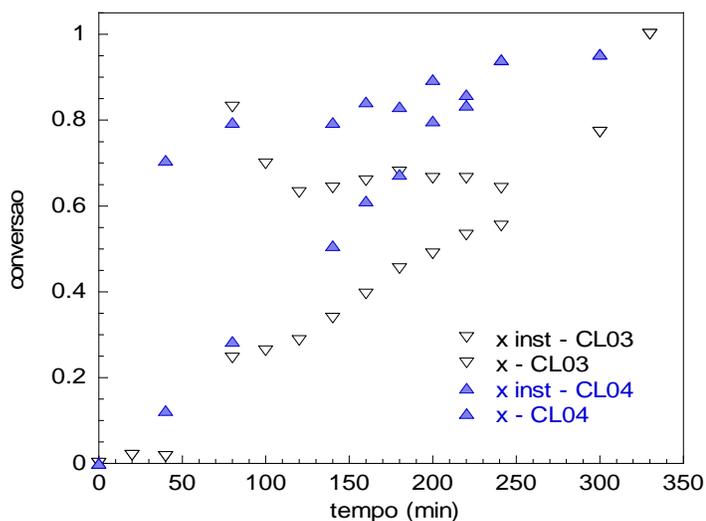


FIGURA 14 - Comparação das conversões global e instantânea das reações *Core Látex*.

Com os dados de conversão e diâmetro médio das partículas (D_p) é possível calcular a evolução do número de partículas durante as reações. **Esse** cálculo é muito importante para observar se o número de partículas (N_p) permanece constante, indicando que o crescimento das partículas é devido a alimentação dos monômeros e não a coalescência das partículas (redução de N_p) ou nucleação de novas partículas (aumento de N_p). Através da Figura 15 é possível observar que N_p , de ambas as reações, permaneceu praticamente constante. Pode-se observar também que o aumento na concentração da semente realmente aumentou o número de partículas finais reduzindo o tamanho final das partículas de *Core Latex*.

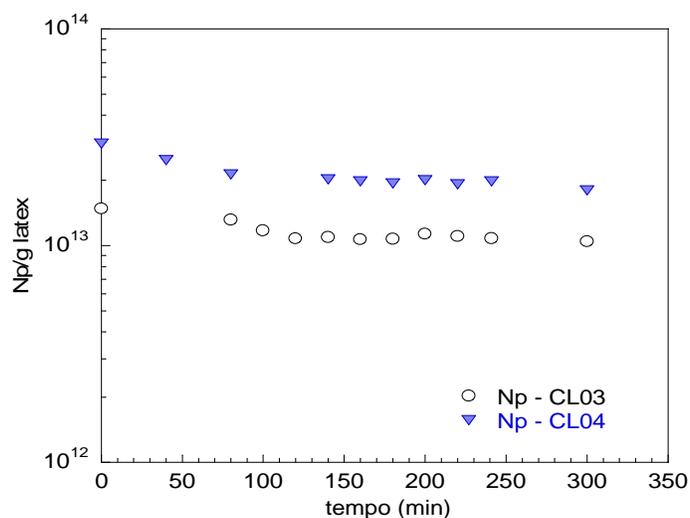


FIGURA 15 - Comparação dos números de partícula por grama de látex das reações *Core Látex*.

4.2 SÍNTESE DA CASCA HIDROFÓBICA DO NÚCLEO CARBOXILADO – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO *CORE LÁTEx* NA POLIMERIZAÇÃO ALIMENTADA DO *CORE SHELL*

A terceira etapa é a formação do *Core Shell*. Para **isso**, foram realizadas as reações (CS03, CS04, CS05 e CS07) com diferentes concentrações e tamanhos de partículas de *Core Latex*. A Figura 16 mostra a evolução das partículas durante as reações com o aumento constante do tamanho das partículas, com exceção da reação CS07 **em que** ocorre provavelmente uma coagulação, devido à instabilidade do sistema. Atingindo um tamanho de partícula final de 390, 480, 732, 237 nm respectivamente para CS03, CS04, CS05, CS07.

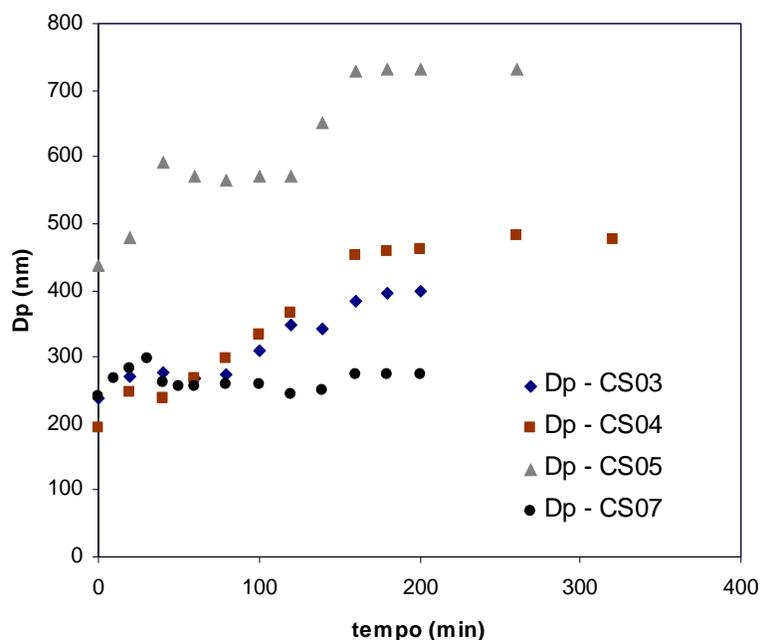


FIGURA 16 - Comparação dos Diâmetros médios das partículas das reações *Core Shell*.

Os resultados das análises gravimétricas mostraram que as reações ocorreram com elevadas taxas de conversão instantânea (Figuras 17 e 18). No cálculo das conversões globais foi incluída a fração de polímero existente no *Core Látex*, que pode afetar a taxa de reação devido à diminuição da taxa de terminação **por causa** da maior viscosidade das partículas. No entanto, é interessante observar que a reação com partículas (núcleos) menores, menor **a** concentração inicial de *Core Látex*, Figura 15, e maior taxa de alimentação de monômeros (maior massa por tempo) apresenta uma taxa de reação superior durante toda a reação.

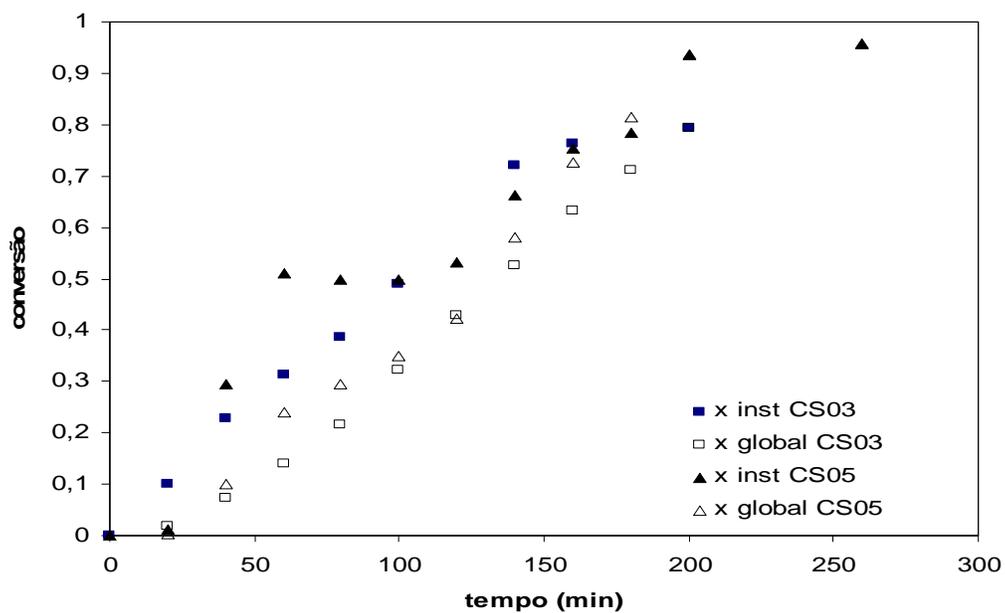


FIGURA 17 - Comparação das conversões global e instantânea para as reações CS03 e CS05.

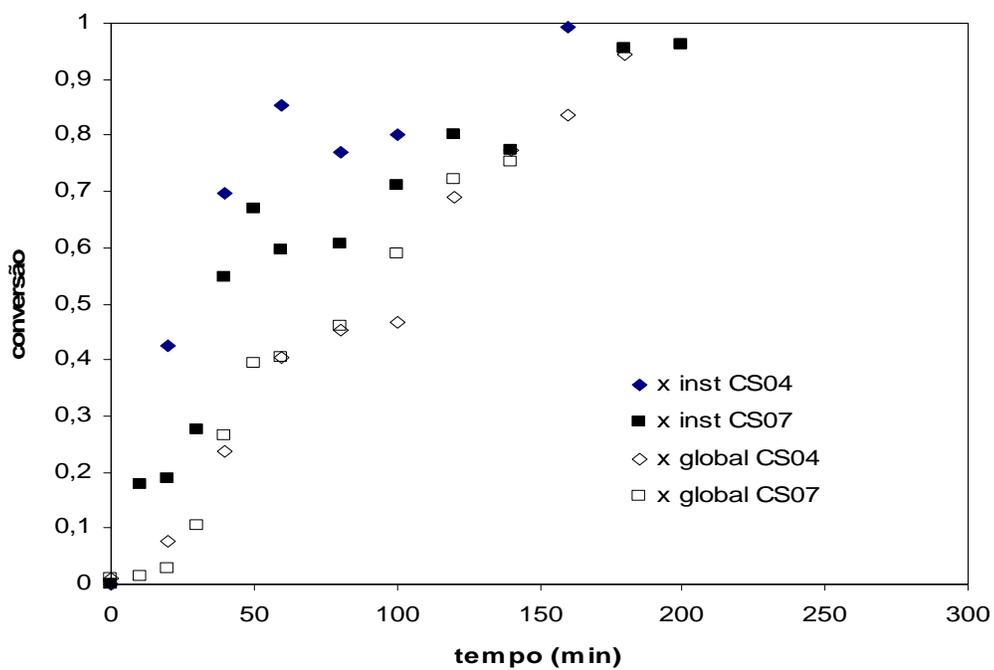


FIGURA 18 - Comparação das conversões global e instantânea para as reações CS04 e CS07.

Ao analisar a evolução do número de partículas na Figura 19 observa-se uma oscilação destes valores condizente com as variações observadas em D_p e conversão, sendo que o número de partículas em ambas as reações oscilam em torno de valores muito próximos uns dos outros. O número de partículas permanece praticamente constante ao longo de CS03 e CS05, já CS04 e CS07 apresentam maiores oscilações apesar de, no final, o número de partículas ser praticamente o mesmo do inicial para CS04. Na reação CS04 aparentemente há uma pequena nucleação de partículas no início da reação e posterior coalescência das mesmas. Para CS07 fica evidente a nucleação já explicitada na Figura 16. No entanto, é importante ressaltar que os dados de medida de N_p são mais imprecisos por acumularem erros de medidas de D_p elevado ao cubo e conversão.

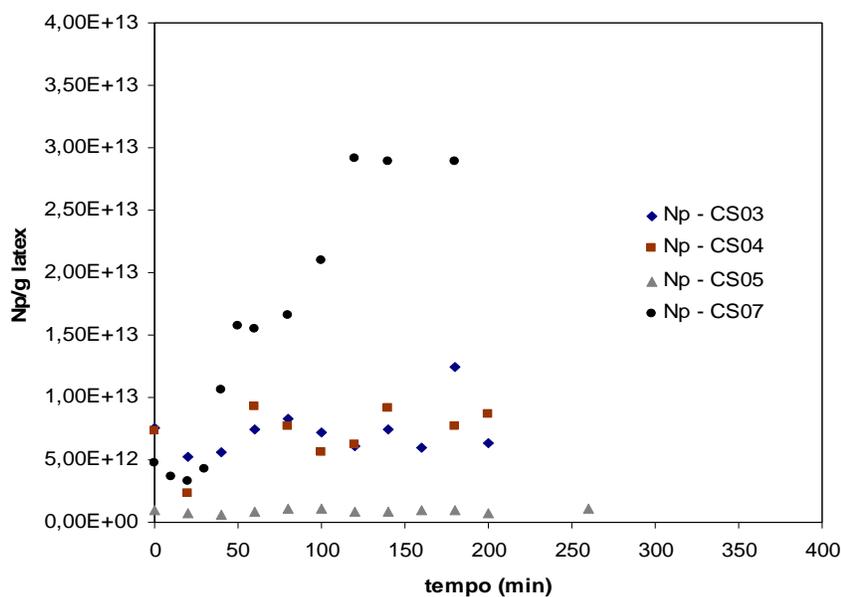


FIGURA 19 - Comparação do número de partícula para as reações Core Shell.

4.3.FORMAÇÃO DO *CORE SHELL* ATRAVÉS DO INCHAMENTO OSMÓTICO - NEUTRALIZAÇÃO

A quarta e última etapa da síntese de partículas estruturadas é a responsável pelo deslocamento dos grupos ácidos do interior da partícula e, em consequência disto, a formação do vazio, responsável pelo espalhamento da luz. Desta forma, o controle de pH é muito importante. Nessa reação foi adicionado aproximadamente 1ml de NH_4OH a cada 10 minutos, até atingir o pH próximo a 8, durante 60 minutos. Feito isso, se manteve a reação por mais 60 minutos naquela temperatura. A Figura 20 mostra o consumo de NH_4OH ao longo do tempo.

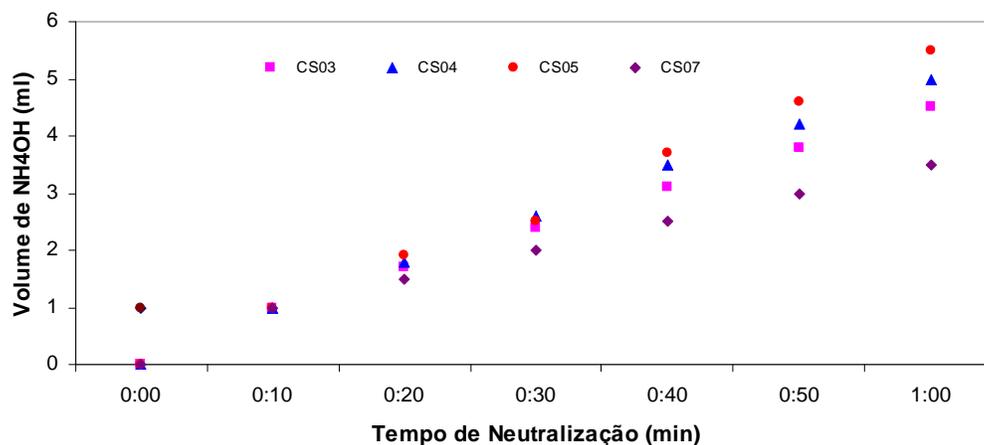


FIGURA 20 – Demanda de volume de NH_4OH na etapa de neutralização em função do tempo

Segundo PAVLYCHENKO *et al.* (2001), a máxima hidratação da partícula é encontrada com uma razão molar de 1,5 base/MAA. No ensaio realizado foi extrapolada a proporção a favor da base, isto porque foi priorizada a neutralização, ou seja, o alcance de pH básico, de maneira que a relação molar proposta não foi seguida. Na Figura 21 percebe-se um volume consumido de NH_4OH para atingir pH básico maior que o indicado na literatura.

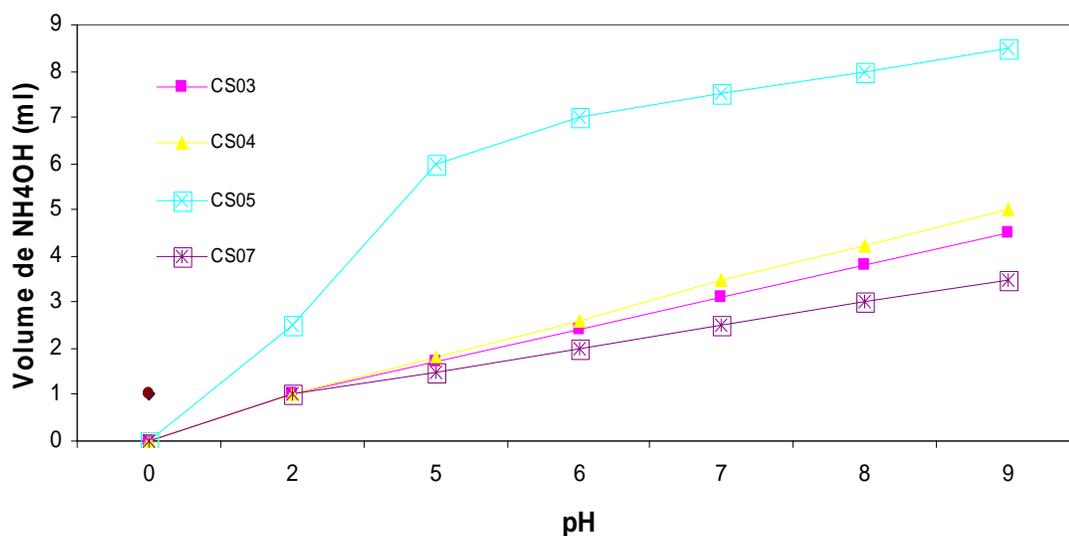


FIGURA 21 – Demanda de volume de NH_4OH na etapa de neutralização em função do pH

A neutralização dos grupos ácidos com a base NH_4OH resulta no crescimento hidrodinâmico das partículas, como ilustrado na Figura 22, que evidencia a dependência do crescimento da partícula em função do aumento do pH. O crescimento da partícula ocorre como resultado da força de hidratação dos grupos carboxílicos.

Conforme o esperado, após a neutralização observa-se o aumento do tamanho de partícula, indicando que houve penetração da base nela e inchamento da mesma. O maior tamanho de partícula é observado no pH 8.

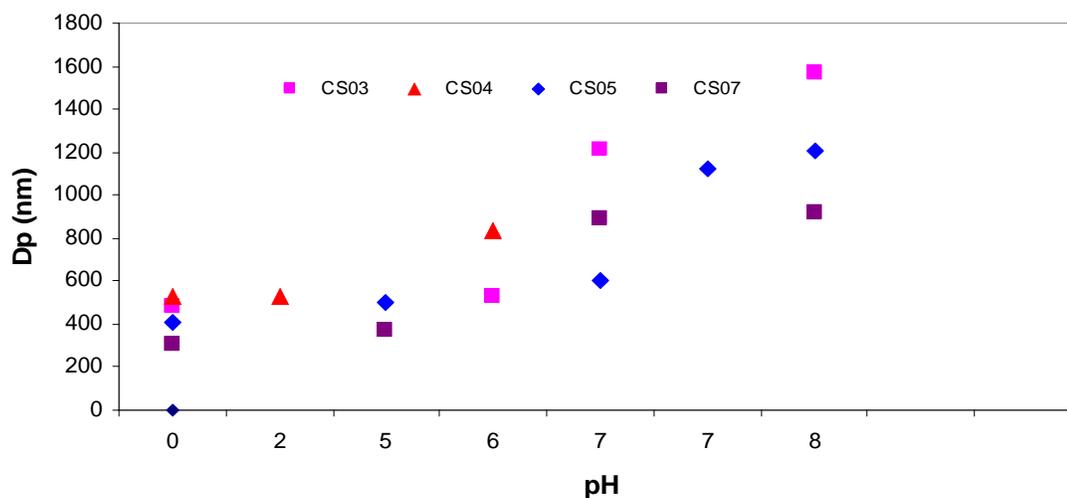


FIGURA 22 – Crescimento da partícula do látex em função do pH

4.4. DETERMINAÇÃO DO PODER DE COBERTURA – OPACIDADE

A cobertura de um revestimento orgânico ou opacidade é o poder que um filme polimérico ou outra composição possui de ocultar – cobrir, esconder, obliterar – um substrato com contraste de cores – branco/preto. Quanto menor a diferença do contraste entre o branco e o preto, maior a opacidade. O responsável pela opacidade é o índice de refração, que conforme colocado no Capítulo III, é a razão entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz na substância.

Dessa forma, destaca-se nestes experimentos a cobertura úmida e a cobertura seca. Entende-se por cobertura úmida ou opacidade como a razão de contraste determinada numa extensão imediatamente após sua aplicação. O principal responsável por essa característica em revestimentos orgânico é, normalmente, o dióxido de titânio. Cobertura seca se refere a razão de contraste determinada numa extensão após o processo de secagem.

Na Tabela 7 são mostrados os resultados obtidos das razões de contraste ou opacidade úmida dos látex *Core Shell* CS03, CS04, CS05, CS07, bem como, de uma resina acrílica

estirenada largamente utilizada no seguimento de tintas e adesivos e de um polímero opaco – Ropaque Ultra, tomado como referência.

TABELA 7 – Resultados da Razão de Contraste úmida e Não Voláteis de Látex Convencional e Polímeros de partículas ocas

RAZÃO DE CONTRASTE			
LÁTEX	CAMADA	NÃO VOLÁTEIS	RC ÚMIDA
	(μm)	(%)	(%)
Resina Acrílica	200	48	8,23
Ropaque Ultra	200	30	66,26
CS03	200	22	76,72
CS04	200	24	94,76
CS05	200	24,5	90,07
CS07	200	36	75,47

Este ensaio foi realizado em uma extensão de 200 μm nos látex na forma que se encontram, com os sólidos reais obtidos. Percebe-se que para todas as experiências realizadas obtêm-se valores acentuados de opacidade úmida, quando comparados com as referências, resina acrílica e polímero opaco (Ropaque Ultra). Mesmo com teor de sólidos diferente, o que interfere na análise, este resultado é indicativo da formação da partícula oca, pois todos os látex com menor teor de sólidos que a resina acrílica apresentaram uma opacidade superior, o que indica que as partículas têm água no seu interior, que afeta o seu índice de refração.

A opacidade seca não foi possível realizar em função da falta de formação de filme dos polímeros opacos em estudo. Isso ocorreu devido a Tg elevada do polímero formador da casca da partícula, que no caso é o poliestireno. Para efeitos demonstrativos as Figuras 23 a

29, abaixo, vêm ilustrar a cobertura seca do material na forma que se encontra.



FIGURA 23 - Resina acrílica 48% - filme seco

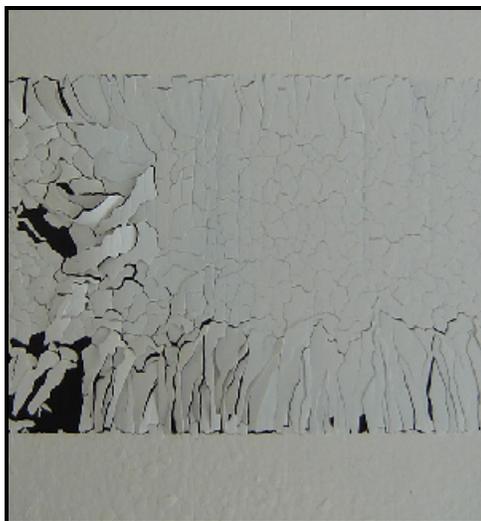


FIGURA 24 - Ropaque Ultra 30% - filme seco



FIGURA 25 - CS03 22% - filme seco



FIGURA 26 - CS04 24% - filme seco

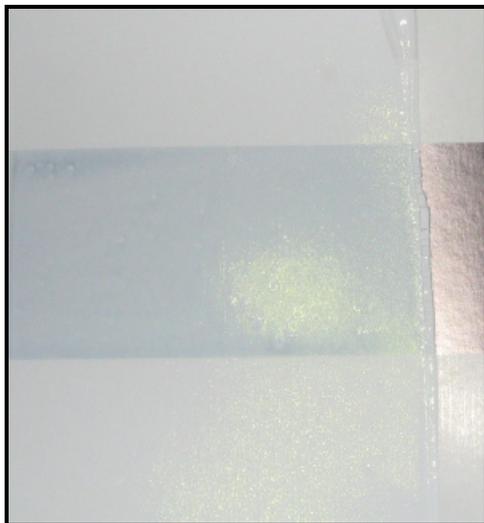


FIGURA 27 - CS05 24,5% - filme seco

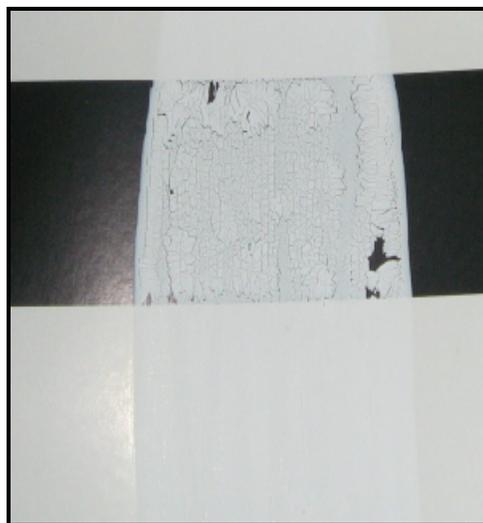


FIGURA 28 - CS06: 25% - filme seco

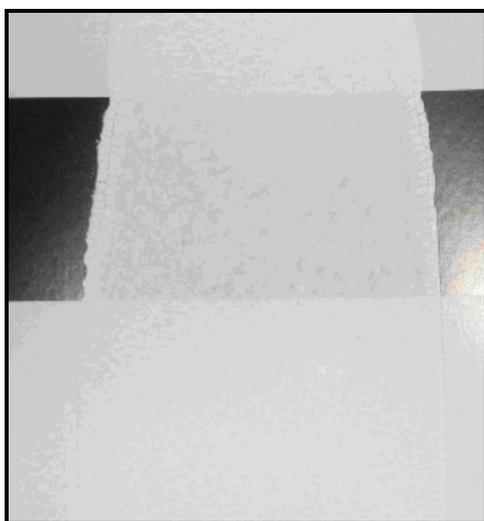


FIGURA 29 - CS07 36% - filme seco

Com objetivo de parametrizar os não voláteis dos materiais analisados foram tomados todas as amostras de látex *Core Shell* e Ropaque Ultra e diluídas com água até 10%. Em seguida, foram misturadas com resina acrílica numa proporção de 80/20, de resina acrílica e polímero opaco respectivamente. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 8.

TABELA 8 - Resultados da Razão de Contraste úmida e seca Blenda 80/20 – Resina Acrílica/Polímeros de Partículas opacas

RAZÃO DE CONTRASTE BLENDA 80/20 - RESINA ACRÍLICA/POLÍMERO OPACO				
NV POLÍMERO				
LÁTEX	CAMADA	OPACO	RC ÚMIDA	RC SECA
	(μm)	(%)	(%)	(%)
Ropaque Ultra	200	10	15,47	53,42
CS03	200	10	19,29	7,50
CS04	200	10	23,95	7,49
CS05	200	10	26,25	7,51
CS07	200	10	20,00	7,46

Como pode ser observado através dos resultados obtidos e mostrados na Tabela 8, os polímeros opacos produzidos agregaram opacidade úmida ao sistema estudado. Porém, *essa* opacidade desaparece quando a película seca. ○ fato pode ser explicado pela falta de estabilidade da morfologia da partícula do látex, ou seja, no estado úmido a presença de água é capaz de sustentar o *Core shell* e a opacidade está presente pois permite o espalhamento da luz. Durante o processo de secagem a água evapora, e, provavelmente, devido a uma falha na estrutura da casca da partícula, a água que está retida no interior da mesma consegue permear para o exterior da partícula e evaporar, fazendo com que a estrutura da partícula fique sem sustentação, encolhendo e reduzindo a opacidade de maneira acentuada. Outra variável que pode interferir no rompimento da morfologia do *Core Shell* durante o processo de secagem é a coalescência das partículas na mistura realizada.

TABELA 9 - Interferência da temperatura de neutralização na razão de contraste

RAZÃO DE CONTRASTE BLENDAS 80/20 - RESINA ACRÍLICA/POLÍMERO OPACO								
Látex	Camada (µm)	NV Polímero Opaco (%)	Temperatura de Neutralização	RC Úmida (%)	RC Seca (%)	Temperatura de Neutralização	RC Úmida (%)	RC Seca (%)
Ropaque Ultra	200	10		15,47	53,42		15,47	53,42
CS03	200	10	96 °C	19,29	7,50	109 °C	18,94	7,53
CS04	200	10	92 °C	23,95	7,49	110 °C	22,04	7,61
CS05	200	10	94 °C	26,25	7,51	112 °C	25,15	7,64
CS06	200	10	93 °C	24,15	7,79	113 °C	19,03	7,40
CS07	200	10	99 °C	20,00	7,46	115 °C	19,18	7,52

A Tabela 9 mostra a comparação da razão de contraste úmida e seca em diferentes temperaturas de neutralização. Observa-se que, para todos os látex, a temperatura de neutralização realizadas nos ensaios não apresenta interferência acentuada na opacidade.

4.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

A Figura 30 apresenta uma micrografia das partículas ocas através da polimerização em emulsão produzidas seguindo a receita CS03.

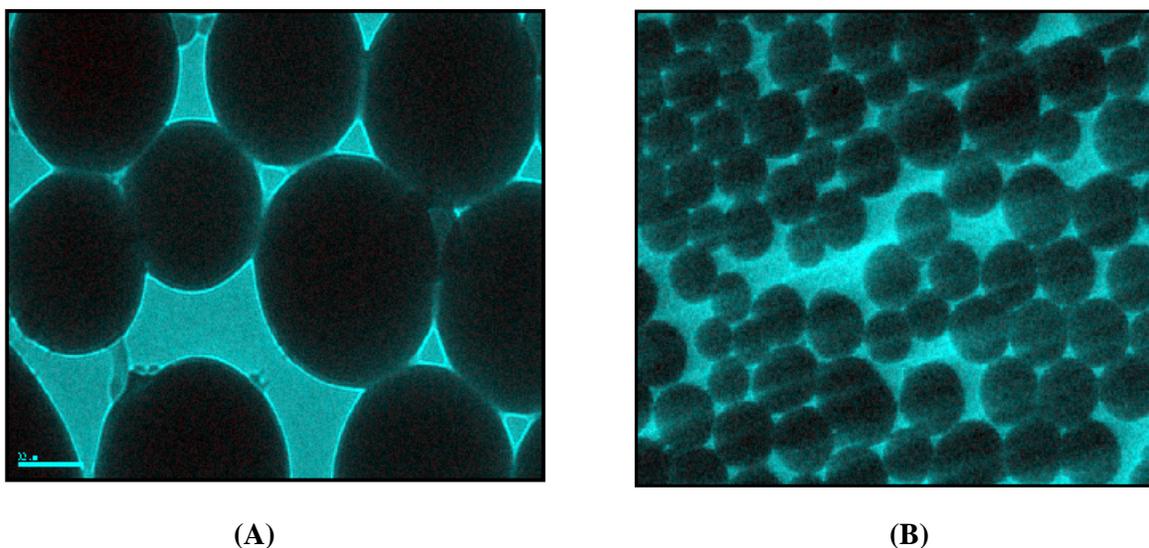


FIGURA 30 - Morfologia das partículas poliméricas ocas - Látex CS03, analisadas por MET.

A Figura 30 indica um bom controle na distribuição de tamanhos de partículas com um tamanho médio em torno de 450 nm, provavelmente em função da síntese através de polimerização semeada, que indica um crescimento gradativo das partículas a partir das sementes.

Através da análise da microscopia eletrônica pode-se observar a ausência da fração do vazio das partículas. Isto vem ao encontro com o que foi discutido no item 4.4. Já que na microscopia eletrônica de transmissão, as partículas sofrem o processo de secagem, e como na razão de contraste seca, provavelmente, **essas** partículas encolhem, perdendo a estrutura oca.

A possibilidade de relação entre o ensaio de opacidade e microscopia eletrônica sugere a caracterização de partículas ocas através de um ensaio economicamente mais viável e operacionalmente mais rápido. De maneira que, neste trabalho apresentamos a morfologia através de microscopia eletrônica de transmissão para um único látex CS03.

5 CONCLUSÃO GERAL E SUGESTÕES

O processo de obtenção de partículas poliméricas ocas em múltiplos estágios é um processo lento do ponto de vista operacional, porém, apresenta grande flexibilidade e maior controle sobre todo o processo de reação. Neste trabalho, mostrou-se que as reações foram conduzidas de forma a se evitar nucleações secundárias, garantindo assim que partículas com morfologia *Core shell* (casca-núcleo) fossem obtidas.

As análises dos resultados de andamento da reação também indicam ser possível controlar esta morfologia (tamanho do núcleo e da casca) manipulando a concentração e tamanho das sementes utilizadas, além da massa de monômero adicionado para formação da casca.

A neutralização dos grupos ácidos com a base NH_4OH resulta no crescimento hidrodinâmico das partículas, como esperado. Os volumes de base utilizados nesta etapa e as D_p encontradas indicam que, provavelmente, a força iônica no meio externo foi muito acentuada ocasionando um alto inchamento das partículas, acarretando, provavelmente, a ruptura da casca.

Tendo em vista que este trabalho visa propor uma substituição do TiO_2 , os ensaios de opacidade mostram que no filme úmido, a opacidade foi superior ao polímero tomado como Padrão – Ropaque Ultra da empresa Rohm Haas, provavelmente em função do alto tamanho das partículas obtidas e grande espaço de vazio, o que permite um ótimo espalhamento da luz. Todavia, quando misturado com resina acrílico/estireno e após o processo de secagem a opacidade reduz de maneira expressiva. As análises de microscopia e razão de contraste que realizam a leitura das partículas secas indicam que durante o processo de saída da água a casca perde a sustentação e encolhe. Isto fica muito evidente na imagem da microscopia onde se observa um diâmetro médio de 450 nm para CS03 (este resultado coincide com o diâmetro

médio obtido por espalhamento dinâmico de luz para esse mesmo látex antes da etapa de neutralização), que na etapa de neutralização apresentava 1600 nm para as partículas do mesmo látex.

Como sugestão para trabalhos futuros pode-se citar estudos com outras abordagens para formação da casca: reduzir a T_g do *shell* através de adição de MAA ou Acrilato de Butila, ou mesmo inserir um agente reticulador como DVB ou EGDMA. Para a etapa de neutralização, recomenda-se reduzir quantidade de base, como proposto na literatura. Reduzir tamanho de partícula através de uso de maior quantidade de surfactantes na etapa de produção das sementes seria outra variável importante a ser estudada.

Neste trabalho foram obtidas através da polimerização em emulsão em múltiplos estágios as partículas estruturadas através de um meio reacional estável. Recomendam-se estudos de aplicação na área de papel e celulose, bem como no seguimento têxtil. Nos ensaios realizados de aplicação em tintas, concluí-se que necessita de um estudo mais detalhado para garantir a opacidade do filme formado através de uma composição de resina acrílica/polímero opaco após o processo de secagem.

REFERÊNCIAS

ABRAFATI - Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas. Disponível em: <http://www.abrafati.com.br>, Acesso em agosto de 2006.

ARAÚJO, P.H.H. Distribuição do Tamanho de Partícula em Sistemas Heterogêneos de Polimerização. 1999. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Programa de Engenharia/COPPE – UFRJ, Rio de Janeiro.

BLANKENSHIP, R. M, NOVAK; RONALD W.; NEYHART; CLARENCE J; VOGEL; MARTIN, US Patent 1996, 5,527,613, CA 1996, 233089.

BLANKENSHIP, R. M, US Patent 1996, 5,494,971, CA 1996, 124, 233492.

BLANKENSHIP, R. M.; A KOWALSKI, Core-sheath polymer particles containing voids, the resulting product and its use, US Patent 1986, 4.594.363, CA 1986, 61130.

BUNGUE. Informação Biphor. Disponível em: <http://www.bungue.com.br>, Acesso em junho de 2007.

FAZENDA, J. M.R. Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia. São Paulo; 1993.

FEENEY, P.J., NAPPER, D.H., GILBERT, R.G. Coagulative Nucleation and Particle Size Distributions in Emulsion Polymerization, *Macromolecules*, v.17, pp.2520-2529, 1984.

FITCH, R.M., TSAI, C. H. Particle Formation in Polymer Colloids. III: Prediction of the Number of Particles by a Homogeneous Nucleation Theory, in *Polymer Colloids*, R. M. Fitch, ed., Plenum, New York, 1971.

GILBERT, R. G. *Emulsion Polymerization - A Mechanistic Approach*, Academic Press, London; 1995

GONZÁLEZ-ORTIZ, L.J., ASUA, J. M., *Macromolecules*, 1996. 29: p. 4520.

HANSEN, F.K., UGELSTAD, J. Particle Nucleation in Emulsion Polymerization. I. A Theory for Homogeneous Nucleation, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, v.16, pp.1953-1979; 1978.

HARKINS, W. D. A General Theory of the Reaction Loci in Emulsion Polymerization. J. Chem. Phys., v.13, pp.381, 1945.

HE, X.D., XUE-WU GE, MO-ZHEN WANG, ZHI-CHENG ZHANG Morphology Control of Hollow Polymer Latex Particle Preparation. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 98, 860–863 (2005)

HUBER. Aplicação de Poligloss. Disponível em <http://www.huber.com> acesso em setembro 2006.

KIM J., Y JOE, K SUH, Colloid Polym Sci 277 (1999) 252–256.

KOWALSKI, M VOGEL, R M BLANKENSHIP. Sequential heteropolymer dispersions useful in coating compositions as thickening and/or opacifying agents, US Patent 1984, 4,427,836, CA 1984, 101,231999.

KOWALSKI, M VOGEL, Sequential heteropolymer dispersions as opacifying agents for coatings, US Patent 1984, 4,469,825, CA 1984, 101, 231998

LITCHI, G., GILBERT, R.G., NAPPER, D. H. The Mechanisms of Latex Particle Formation and Growth in the Emulsion Polymerization of Styrene Using the Surfactant. Sodium Dodecyl Sulfate. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, v.21, pp.269-291, 1983.

LOU, Y., ZHOU, X., Nanocapsulation of a Hydrophobic Compound by a Miniemulsion Polymerization J. Polym. Sci., 2004. 42: p. 2145-2154.

MCDONALD, C. J., DEVON, M.J. Advances in Colloid and Interface Science 99 (2002) 181–213.

MCDONALD, C. J., K BOUCK, A B CHAPUT, C J STEVENS, Macromolecules 33 (5)(2000) 1593–1605.

OKUBO, M.; YOSHIMURA, T. Preparation of hollow polymeric particles as pigments, European Patent 1996, 695769, CA 1996, 124, 205084

V. N. PAVLYUCHENKO, O. V. SOROCHINSKAYA, S. S. IVANCHEV, V. V. KLUBIN, G. S. KREICHMAN, V. P. BUDTOV, M. SKRIFVAR, E. HALME, J. KOSKINEN, Hollow-Particle Latexes: Preparation and Properties. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 39, 1435–1449 (2001)

V. N. PAVLYUCHENKO, O. V. SOROCHINSKAYA, O. N. PRIMACHENKO, N. A. BYRDINA, S. S. IVANCHEV, M. SKRIFVARS . Hollow-Particle Latexes: preparation and properties. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 42, 2225–2234 (2004)

PRIEST, W. J. Particle Growth in the Aqueous Polymerization of Vinyl Acetate, *J. Phys. Chem.*, v.56, pp.1077; 1952

RICHARDS, J.R., CONGALIDIS, J.P., GILBERT, R. G. Mathematical Modeling of Emulsion Copolymerization Reactors. *Journal of Applied Polymer Sci.*, v.37, pp.2727-2756. 1989

ROHM & HASS. Aplicação de Ropaque Ultra. Disponível em: <http://www.opaque.com> acesso em setembro 2006.

ROMIO, A. P. Obtenção de Nanocápsulas via Polimerização em Miniemulsão. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química – UFSC, 2007.

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

SMITH, W. V., EWART. The Kinetics of Styrene Emulsion Polymerization, *Journal of Am. Chem. Society*, v. 70, pp. 3695-3702; 1948.

TIARKS, F., LANDFESTER, K., ANTONIETTI, M.. Preparation of Polymeric Nanocapsules by Miniemulsion Polymerization. *Langmuir* 2001, 17, 908-918

TORZA, S. MASON, G. Three-Phase Interaction in Shear and Electrical Fields *J. Colloid Interface Sci.*, 1969. 33: 67-83.

VANDERHOFF, J.W., J M PARK, M S EL-AASSER, *Polym Mater Sci Eng* 64 (1991) 345–346

WU H., F SUN, V DIMONIE, A KLEIN, Expandable hollow particles comprising a thermally expandable polymer shell and a hollow interior containing a C2-30 fluorinated hydrocarbon, US Patent 1998, 5,834,526, CA 1998, 129, 344039

YUAN, C.D., AI-HUA MIAO, JIAN-WEI CAO, YONG-SHEN XU, TONG-YU CAO Preparation of Monodispersed Hollow Polymer Particles by Seeded Emulsion Polymerization under Low Emulsifier Conditions *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 98, 1505–1510

(2005)

This document was created with Win2PDF available at <http://www.daneprairie.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.