

CAPÍTULO 1

1. Revisão Bibliográfica

1.1. Polimerização em emulsão

A polimerização em emulsão é um processo heterogêneo na qual os monômeros encontram-se dispersos em uma fase contínua, normalmente a água pela adição de um surfatante e são polimerizados por radicais livres provenientes da decomposição de um iniciador solúvel ou parcialmente solúvel na fase contínua. O produto da polimerização em emulsão é uma dispersão estável de um polímero em um meio essencialmente aquoso que recebe o nome de látex (CHERN, 2006).

Uma das grandes vantagens da polimerização em emulsão é a possibilidade de obter látices com diferentes propriedades coloidais (morfologia, distribuição de tamanhos de partículas, concentração de partículas, propriedade de formação de filmes, etc.) como polímeros com diferentes propriedades (composição, microestrutura, distribuição de massa molar, grau de cristalinidade, entre outros). Além disso, sob o ponto de vista industrial, a polimerização em emulsão é uma técnica extremamente importante e muito utilizada para obtenção de polímeros via radical livre e quando comparada com os outros métodos de polimerização, apresenta ainda as seguintes vantagens (ELISEEVA, 1981; GILBERT, 1995; SANTOS, 1996):

- O problema de transferência de calor durante a reação é minimizado devido à utilização de água como fase contínua;
- Fatores ambientais ligados à ausência de solventes orgânicos;
- O produto final da reação é um líquido;
- Permite obter polímeros com massa molecular elevada a uma velocidade relativamente alta, quando comparada com as outras técnicas.

1.1.1. Breve histórico sobre a polimerização em emulsão

Os primeiros trabalhos sobre polimerização em emulsão surgiram durante a Primeira Guerra Mundial na tentativa de substituir a borracha natural pela borracha sintética. Comercialmente, o uso da polimerização em emulsão em larga escala teve início nos Estados Unidos durante a Segunda Guerra Mundial com a produção da borracha sintética de (estireno-butadieno, devido à falta de borracha natural. Em 1947, a teoria qualitativa mais importante sobre o mecanismo de polimerização em emulsão de monômeros hidrofóbicos (estireno), em sistema batelada foi proposta por Harkins (1947). Os primeiros trabalhos relatando a utilização de monômeros hidrofóbicos foram realizados em 1948 (SMITH; EWART, 1948; SMITH, 1948). Uma solução geral da equação teórica proposta por Smith e Ewart foi obtida em 1957 e 1965 (STOCKMAYER, 1957; O'TOOLE, 1965). Diversos autores contribuíram para o melhor entendimento da teoria proposta por Smith e Ewart (GARDON, 1968a; GARDON, 1968b; GARDON, 1968c; GILBERT, 1974; UGELSTAD; HANSEN, 1979; GILBERT, 1995). Estes trabalhos permitiram melhorar os processos de polimerização em emulsão, a morfologia das partículas e a estabilidade dos látices. Nos últimos anos, diversos trabalhos foram publicados relatando a evolução da polimerização em emulsão (GILBERT, 1995; LOVEL, 1997; FITCH, 1997; GAO; PENLIDIS, 2002; ASUA, 2002; CHERN, 2006).

1.1.2. Mecanismo de formação das partículas

O mecanismo da polimerização em emulsão é bem conhecido para monômeros hidrofóbicos e hidrofílicos tais como o estireno e o acetato de vinila. O estudo da polimerização em emulsão dos monômeros hidrofílicos (solubilidade em água maior que 1% v/v) como o acetato de vinila (VAc) e a acrilonitrila, mostra que, aparentemente esses

monômeros possuem um comportamento diferente daquele proposto pela teoria clássica de Smith e Ewart (LISSANT, 1974; SMITH; EWART, 1948). Na presença de monômeros hidrofóbicos, três fases podem estar simultaneamente presentes durante a polimerização em emulsão: a fase aquosa (contendo iniciador, emulsificante, micelas e monômero dissolvido), gotas de monômero dispersas na fase aquosa e estabilizadas pelo emulsificante e partículas de látex (contendo polímero e monômero) estabilizadas por um emulsificante (GILBERT, 1995). Geralmente, neste caso, obtêm-se partículas menores e por conseqüência, um número maior de partículas. Os autores atribuem esse comportamento ao mecanismo de nucleação homogênea que está diretamente relacionado com a solubilidade dos monômeros em água (FITCH; TSAI, 1971; FITCH, 1973).

Para monômeros muito solúveis em água e em certas condições de processo, observa-se ao longo das reações de polimerização a formação de partículas secundárias. Estas partículas seriam formadas pela polimerização do monômero na fase aquosa seguida da coagulação dos oligômeros formados até sua estabilização na forma de novas partículas poliméricas. Este mecanismo é mais conhecido como o mecanismo de nucleação coagulativa, que é uma extensão do mecanismo de nucleação homogênea (FITCH; TSAI, 1971; GILBERT, 1995; GOODALL et al., 1977).

1.1.2.1. Teoria da nucleação micelar ou heterogênea

A teoria qualitativa mais importante sobre o mecanismo de polimerização em emulsão é aquela baseada nas observações experimentais das reações do estireno e de outros monômeros muito pouco solúveis em água, desenvolvida por Harkins (1947). A nucleação micelar é predominante quando a concentração de emulsificante está acima da concentração micelar crítica (CMC) e quando os radicais primários formados na fase aquosa ou

oligoradicaís entram nas micelas (SALDIVAR et al., 1998; HERRERA-ORDONEZ; OLAYO, 2000, 2001). Com base no número de partículas e na existência de uma fase descontínua constituída de gotas de monômeros atuando como reservatório, três intervalos podem existir nos sistemas de polimerização em emulsão (GARDON, 1968a; GARDON, 1968b). As figuras 1.1 - 1.3 mostram alguns detalhes qualitativos destes intervalos durante a polimerização em emulsão.

Intervalo I: Nucleação das partículas

O intervalo I é uma fase transitória e rápida, onde as pequenas partículas formadas são rapidamente inchadas pelo monômero. Este intervalo corresponde ao início da polimerização em emulsão e é conhecido como a etapa de nucleação das partículas. Nesta etapa, a conversão geralmente está em torno de 2 a 10 % e o sistema apresenta enormes mudanças. Neste intervalo, ocorre à nucleação das partículas e a velocidade de polimerização aumenta até que o número de partículas seja definido. O número de partículas aumenta nesta etapa e se mantém constante durante as etapas seguintes. A figura 1.1 mostra um esquema ilustrativo desta etapa.

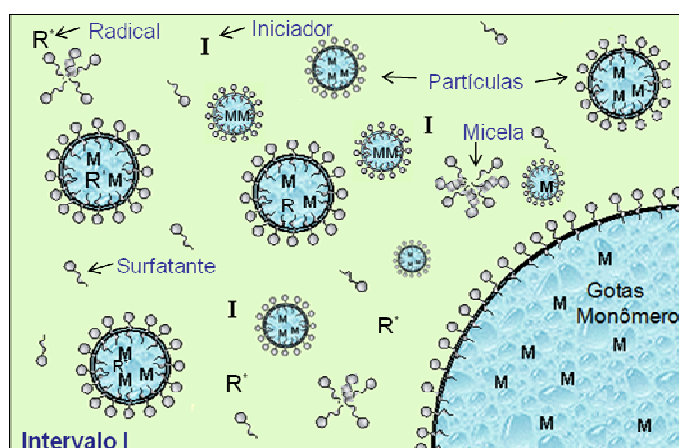


Figura 1.1. Esquema representativo do intervalo da nucleação das partículas em uma polimerização em emulsão.

Intervalo II: Crescimento das partículas

Nesta fase, geralmente a conversão está em torno de 10 a 40% e a velocidade de polimerização pode permanecer constante ou aumentar lentamente. O tamanho das partículas aumenta enquanto que as gotas de monômero diminuem. Esta etapa termina quando as gotas de monômero desaparecem. A transição entre o intervalo II e o intervalo III, depende da solubilidade do monômero na fase aquosa, isto é, quanto maior a solubilidade do monômero mais rápido ocorrerá a transição do intervalo II para o intervalo III. A figura 1.2 apresenta um esquema ilustrativo desta etapa.

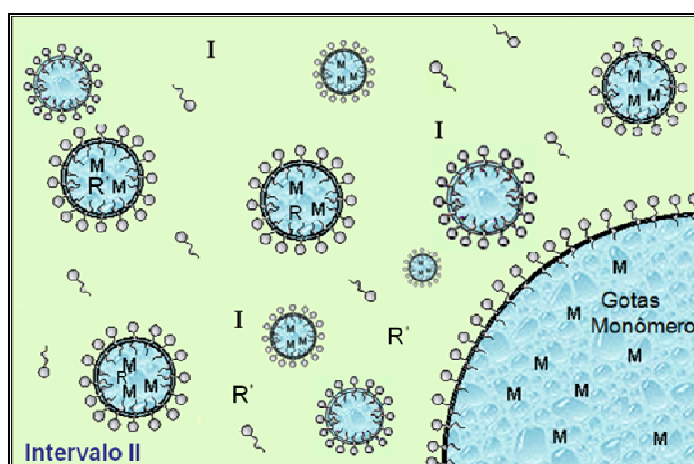


Figura 1.2. Esquema representativo do intervalo de crescimento das partículas durante a polimerização em emulsão.

Intervalo III: Etapa final de polimerização

Uma vez que o sistema é constituído exclusivamente de partículas de polímero inchadas pelo monômero, a velocidade de polimerização diminui progressivamente devido ao desaparecimento do monômero dentro das partículas (Figura 1.3). Nesta etapa pode ser observado o efeito gel resultando em um aumento da viscosidade. O efeito gel ocorre dentro

das partículas de polímero a altas conversões através de uma redução significativa da mobilidade dos radicais livres, que é controlado por um mecanismo de difusão (TROMMSDORFF et al., 1948).

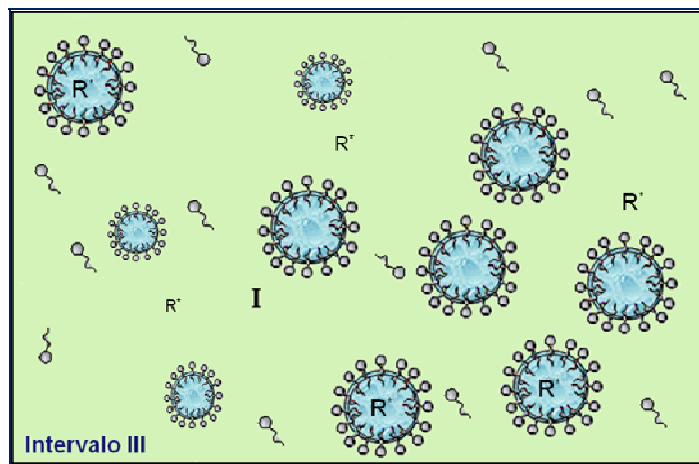


Figura 1.3. Esquema representativo da etapa final da polimerização em emulsão.

1.1.2.2. Teoria da nucleação homogênea

De acordo com a teoria proposta por Fitch e Tsai (1971), a nucleação homogênea ocorre pela precipitação de oligoradicaís com grau de polimerização crítico (j_{crit}), formados na fase aquosa, sobre eles mesmos. Estes oligoradicaís são moléculas anfóteras (hidrofílica e hidrofóbica) com propriedades semelhantes às dos tensoativos ou emulsificantes. Segundo esta teoria, a nucleação termina quando uma quantidade suficiente de partículas de látex é formada, ocorrendo preferencialmente a adsorção de qualquer nova molécula anfótera formada durante a reação (HANSEN; UGELSTAD, 1978).

1.1.2.3. Teoria da nucleação coagulativa

A teoria da nucleação coagulativa é uma extensão direta da teoria da nucleação homogênea proposta por Fitch e Tsai (1971). A análise quantitativa desta teoria foi proposta por Feeney et al., (1984) e Gilbert et al.(1987). De acordo com esta teoria, são formadas inicialmente partículas precursoras primárias pela precipitação dos oligoradicaís com grau de polimerização crítico (j_{crit}). Estas espécies inicialmente formadas são instáveis e por esta razão, coagulam até que seja atingida uma estabilidade coloidal, sendo então chamadas de partículas maduras. Dois tipos de partículas precursoras são formadas neste mecanismo: as partículas primárias formadas pela nucleação homogênea e as secundárias, que correspondem à agregação de duas ou mais partículas precursoras primárias. O crescimento das partículas precursoras ocorre através da entrada de monômeros, apresentando uma velocidade muito inferior a que ocorre com as partículas maduras. Neste caso, o inchamento das partículas precursoras pelos monômeros é menos acentuado que o inchamento das partículas maduras. Esse inchamento é uma consequência do pequeno tamanho (≈ 5 nm) e da grande relação superfície/volume das partículas precursoras.

A produção das partículas precursoras é um fator importante no mecanismo da nucleação coagulativa. Como as partículas maduras são geradas por coagulação e crescimento das partículas precursoras formadas inicialmente, sua velocidade de formação, assim como a velocidade de formação das partículas precursoras aumenta progressivamente com o passar do tempo. A nucleação, segundo essa teoria, termina quando um número suficiente de partículas maduras formadas é capaz de absorver todas as espécies oligoméricas e todas as partículas precursoras. Dessa forma as partículas precursoras não terão tempo de coagular, crescer e formar novas partículas. Quando o sistema atinge esse estágio, os radicais livres na fase aquosa sofrem o fenômeno da inclusão antes de gerar novas partículas (GILBERT, 1995).

1.2. Polimerização em miniemulsão

Um sistema de polimerização que está sendo efetivamente estudado para a produção de látices é a polimerização em miniemulsão. Este sistema consiste em pequenas gotas de monômeros estabilizadas em água através da adição de emulsificantes e de co-estabilizantes (agentes hidrofóbicos), usualmente álcoois graxos, alcanos de cadeia longa, polímeros e até mesmo monômeros extremamente insolúveis em água, que são homogeneizados para obtenção de miniemulsões estáveis, com diâmetros que variam entre 50 - 500 nm (SUDOL; EL-AASSER, 1997; LANDFESTER, 2001; ASUA, 2002; SCHORK et al., 2005).

Uma das principais diferenças entre a polimerização em emulsão e a polimerização em miniemulsão está na etapa de nucleação das partículas. Na polimerização em emulsão, a formação das partículas ocorre em dois locais prováveis: nas micelas (nucleação micelar) e na fase aquosa (nucleação homogênea). Já na polimerização em miniemulsão o sistema é constituído exclusivamente por gotas de monômero estabilizadas por surfatantes e um agente hidrofóbico, predominando o mecanismo de nucleação das gotas. Para um sistema ideal (nucleação de 100% das gotas) a polimerização se processa de forma isolada (sistema compartimentalizado), não ocorrendo transferência de monômero entre gotas e de gotas para partículas de látex, via difusão pela fase aquosa. Para monômeros hidrofóbicos, as gotas de monômero estabilizadas funcionam como “nanoreatores” na qual o meio contínuo (fase aquosa) seria utilizado para transporte de iniciadores, radicais oligoméricos e subprodutos (LANDFESTER, 2003, SCHORK, et al., 2005).

Considerando que a nucleação das gotas de monômero é o mecanismo predominante na polimerização em miniemulsão, esta técnica apresenta algumas vantagens em relação à polimerização em emulsão convencional, como por exemplo: a incorporação de monômeros extremamente insolúveis em água (KITZMILLER et al., 1995; REIMERS; SCHORK, 1996;

SAMER; SCHORK, 1999; WU; SCHORK, 2000; BUNKER et al., 2003), a produção de látices mais estáveis para uma mesma concentração de surfatante (SCHORK et al., 2005), a obtenção de látices com alto teor de sólidos (AIZPURUA, et al., 2001; GRAILLAT; GUYOT, 2003; DO AMARAL, 2003; OUZINEB et al., 2005), melhor controle do diâmetro e do número de partículas durante a polimerização (ASUA, 2002; SCHORK et al., 2005) e a obtenção de materiais híbridos, do tipo orgânico/inorgânico (TIARKS et al., 2001; SUN, et al., 2004; CAUVIN et al., 2005; BOUTTI, et al., 2005; BON; COLVER, 2007; SCHMID et al., 2008; MORAES, et al., 2006, 2009, FAUCHEU et al. 2010) e orgânico/orgânico (TSAVALAS, 2003; BARRÈRE; LANDFESTER, 2003; JOWKAR-DERISS; KARLSSON, 2004; SCHORK et al., 2005; ZANETTI-RAMOS et al., 2006; RODRIGUES et al., 2007; MANEA et al., 2008; LÓPEZ et al., 2008).

1.2.1. Breve histórico sobre a polimerização em miniemulsão

O primeiro relato sobre a polimerização em miniemulsão ocorreu com a publicação do trabalho realizado por Ugelstad, et al., (1973). Neste estudo pioneiro sobre a polimerização em miniemulsão do estireno (STy), os autores demonstraram que através da dispersão do monômero no meio reacional na forma de pequenas gotas estáveis ($< 1\mu\text{m}$), a área superficial destas gotas aumentava drasticamente e com isto, poderiam competir efetivamente para a captura dos radicais livres. Com base nestas observações, os autores concluíram que as gotas de monômero é o local predominante para a nucleação das partículas. A idéia surgiu durante uma reunião entre o Prof. John Ugelstad e o Prof. John Vanderhoff na Universidade de Lehigh, onde estava sendo discutida a possibilidade de obtenção de látices via nucleação das gotas (SCHORK et al., 2005). Evidências que apóiam este mecanismo foram relatadas por diversos autores no estudo da polimerização em miniemulsão para diferentes monômeros

(estireno, acrilato de *n*-butila e VAc, etc.,) (UGELSTAD et al., 1974; DELGADO et al., 1989; AIZPURUA et al., 2000). Nos últimos anos, diversos trabalhos foram publicados sobre este processo, relativamente novo, de polimerização em miniemulsão (SAMER, SCHORK 1999; WU, SCHORK, 2001; ANDERSON et al., 2002; do AMARAL, 2003; KIM et al., 2003, 2004a; 2004b; RUSSUM et al., 2005; SCHORK et al., 2005; AUTRAN et al., 2007, SCHORK; GUO, 2008; BOHÓRQUEZ; ASUA, 2008, 2009; ROMIO et al., 2009), merecendo destaque para os seguintes artigos de revisão: ASUA, 2002; LANDFESTER, 2001; SCHORK et al., 2005.; LANDFESTER, 2006; DURAND; MARIE, 2009.

1.2.2. Preparação das miniemulsões

Existem diferentes metodologias para a preparação de miniemulsões descritas na literatura por diversos autores (ASUA, 2002; LANDFESTER, 2001; WU, SCHORK, 2000). Na maioria dos trabalhos, a preparação das miniemulsões é dividida basicamente em duas etapas fundamentais. Na primeira etapa, pequenas gotas de monômero (50-500 nm) são formadas através da emulsificação da fase dispersa (monômeros e co-estabilizante) e da fase contínua (água, surfatante), utilizando diferentes equipamentos de dispersão ou homogeneização para alcançar um estado estacionário, obtido pelo equilíbrio entre a taxa de rompimento e coalescência da gotas da miniemulsão (ASUA, 2002; LANDFESTER, 2001). Na segunda etapa, as gotas formadas após o processo de homogeneização (miniemulsão) são polimerizadas sem que ocorram mudanças nas suas características iniciais. A figura 1.4 ilustra as etapas envolvidas na preparação das miniemulsões.

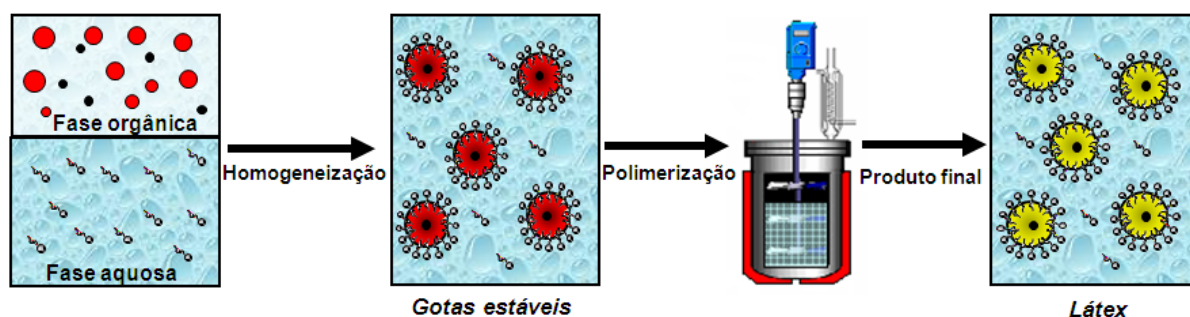


Figura 1.4. Esquema ilustrativo do princípio da polimerização em miniemulsão. (adaptado de LANDFESTER, 2003).

O processo de homogeneização é uma etapa fundamental para obter gotas pequenas (50-500 nm) e distribuídas de maneira homogênea no sistema (LANDFESTER, 2002). A homogeneização mecânica inclui dois principais mecanismos: o primeiro consiste na deformação e no rompimento das gotas, aumentando assim a área de superfície específica da emulsão e o segundo, consiste na estabilização das interfaces formadas através da adição do surfatante (ANTONIETTI; LANDFESTER, 2002).

Diversos equipamentos já foram utilizados para homogeneização de miniemulsões. A maioria destes equipamentos está disponível comercialmente para emulsificação em escala de laboratório, piloto e em alguns casos, em escala semi-industrial. Os sistemas mais utilizados são dispersores de alta velocidade do tipo “omni” ou o “Ultra-turrax (ABISMAIL et al., 1999; GRAILLAT; GUYOT, 2003; ZANETI-RAMOS et al., 2006, 2008), ultra-som (LANDFESTER, 2001; ASUA, 2002; KIM et al., 2004; MORAES et al., 2006, 2009), misturadores estáticos (OUZINEB et al., 2006; EL-JABY et al., 2007) e diferentes tipos de homogeneizadores de alta pressão do tipo Manton-Gaulin (ASUA, 2002; DO AMARAL, ASUA, 2004; MANEA et al., 2008, BOHÓRQUEZ; ASUA, 2008a,b, LÓPEZ et al., 2008).

Nos dispersores de alta velocidade tais como o “omni” ou o “Ultra-turrax” a energia transferida através desta técnica não é suficiente para obter gotas estáveis com menores tamanhos e distribuídas de forma homogênea devido às limitações destes equipamentos (ABISMAIL et al., 1999; OUZINEB et al., 2006).

A emulsificação via ultra-som, é um dispositivo de dispersão de alta potência, onde as gotas são formadas através de oscilações instáveis na interface líquido-líquido, promovidas por ondas sonoras (ANTONIETTI; LANDFESTER, 2002). Durante a sonificação, as gotas de monômero mudam de tamanho muito rápido ao longo do tempo, até que seja atingido um pseudo-estado estacionário. Neste estágio, o tamanho das gotas de monômero não sofre variações em função da quantidade de energia mecânica aplicada. No início da homogeneização, o diâmetro das gotas é muito elevado, mas através da constante fusão e do processo de cisalhamento (fissão), o diâmetro das gotas diminui até atingir um estado estacionário. Atualmente, o ultra-som é utilizado especialmente para a homogeneização de quantidades pequenas, enquanto que os misturadores estáticos e os homogeneizadores de alta pressão são favoráveis para a emulsificação de quantidades maiores, para trabalhos em escala piloto e semi-industrial (ANTONIETTI; LANDFESTER, 2002; OUZINEB et al., 2006). No entanto, a combinação entre ultra-som e homogeneizador de alta pressão foi utilizado por Rodrigues et al., (2007) com o objetivo de obter miniemulsões mais estáveis e com menor diâmetro de gotas.

Os homogeneizadores de alta pressão consistem basicamente em uma bomba de pistões com deslocamento positivo, onde a pressão do sistema é controlada por uma válvula que restringe a passagem do líquido (pré-emulsão) através de um orifício pressurizado. As principais diferenças entre os homogeneizadores de alta pressão existentes no mercado estão na geometria do equipamento, no volume de homogeneização e na tecnologia envolvida no sistema de pistões e de válvulas (FLOURY et al., 2004). A figura 1.5 ilustra o funcionamento de um homogeneizador de alta pressão, do tipo Manton-Gaulin.

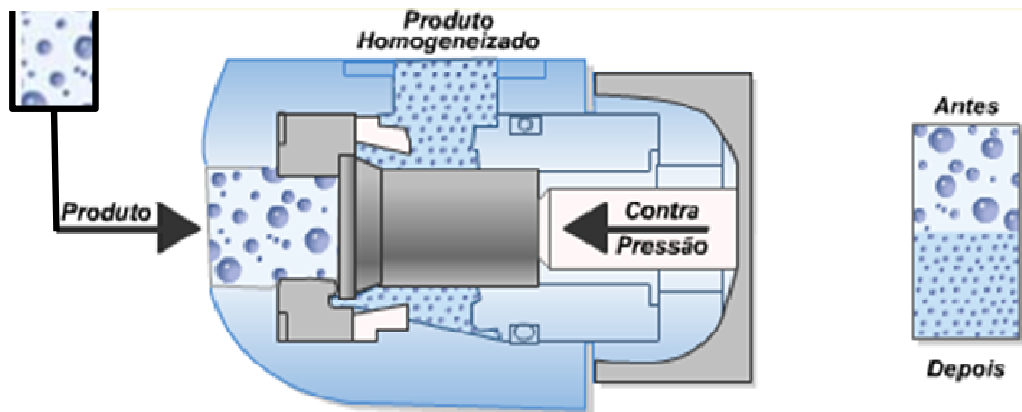


Figura 1.5. Esquema ilustrativo da válvula de um homogeneizador de alta pressão, do tipo Manton-Gaulin. (adaptado de Art peças^{})**

Nos homogeneizadores de alta pressão, o líquido (pré-emulsão) é adicionado em um recipiente de alimentação e bombeado com baixa velocidade. Com o fechamento da válvula, há uma redução da área de passagem do líquido, aumentando desta forma a pressão do sistema. O produto passa por um orifício na ordem de milímetros chocando-se com velocidade extremamente elevada (200 - 300 m/s) com o dispositivo de impacto em volta da válvula (FLOURY et al., 2004). Através da queda brusca de pressão e do impacto do líquido com as aletas, as partículas maiores fracionam-se em partículas menores. A uniformidade e o diâmetro das gotas e/ou das partículas podem ser ajustados através das variáveis: pressão, número de ciclos (passagem do líquido ou da pré-emulsão pela bomba) e concentração de surfatante.

Na entrada da válvula, diferentes regimes de escoamento estão presentes, onde as linhas de fluxo convergem produzindo cisalhamento e deformação. O decréscimo da velocidade do fluido é relativamente elevada após a saída da válvula, apresentando alta turbulência. Em equipamentos possuindo uma única válvula, a pressão de saída é baixa, podendo ocorrer cavitação no início da homogeneização. Já nos homogeneizadores de alta pressão possuindo duas válvulas em série, a cavitação ocorre em menor intensidade

^{**} Figura adaptada do site www.artpeças.com.br em 20 de Novembro de 2009.

(MANEA et al., 2008). De acordo com Asua (2002) a função da segunda válvula nos homogeneizadores de alta pressão do tipo Manton-Gaulin é para maximizar a intensidade de homogeneização (primeira válvula) e auxiliar a qualidade do produto homogeneizado (segunda válvula).

Vários trabalhos foram realizados mostrando que a utilização dos homogeneizadores de alta pressão é uma alternativa para produção de miniemulsões em escala semi-industrial (JEONG et al., 2002; ASUA, 2002; DO AMARAL; ASUA, 2004; RODRIGUEZ et al., 2007; MANEA et al., 2008, BOHÓRQUEZ; ASUA, 2008 e 2009). Dentre estes trabalhos, Manea, et al., (2008) estudaram os mecanismos envolvidos na homogeneização de miniemulsões híbridas (resina alquílica/metacrilato de metila/acrilato de *n*-butila), utilizando um homogeneizador de alta pressão (Manton-Gaulin). Neste estudo, foi observada uma redução do diâmetro médio das gotas com o aumento do número de ciclos de homogeneização. Rodriguez et al., (2007) utilizaram uma combinação entre ultra-som e homogeneizador de alta pressão (Manton-Gaulin) para preparar miniemulsões híbridas (orgânica/orgânica) compostas por metacrilato de metila/acrilato de *n*-butila e polidimetilsiloxano. Para diferentes concentrações de polidimetilsiloxano os autores utilizaram 20 minutos de ultra-som e diferentes ciclos de homogeneização (4 a 14 ciclos). Bohórquez e Asua (2008a,b) utilizaram um homogeneizador de alta pressão para preparar miniemulsões estáveis compostas por VAc/VEOVA-10 na presença de PVA com 88% de hidrólise. Os autores utilizaram 15 ciclos de homogeneização e pressões de 48,2 e 7,2 MPa na primeira e na segunda válvula respectivamente, para obter miniemulsões estáveis e com diâmetros de gotas com diversos tamanhos.

1.2.3. Estabilidade das miniemulsões

Na polimerização em miniemulsão, a nucleação ocorre nas gotas de monômero estabilizadas pelo surfatante sem que ocorra nucleação secundária ou transporte de massa das gotas para a fase aquosa. Este é o princípio básico da técnica de polimerização em miniemulsão, onde as gotas de monômero funcionam como “nanoreatores”. A preservação do número de gotas estabilizadas/partículas e a distribuição de tamanhos de partícula é o principal desafio nesta técnica (UGELSTAD et al., 1973; DELGADO et al., 1986; REIMERS; SCHORK, 1996; FITCH, 1997; RODRIGUES; SCHORK, 1997; LANDFESTER, 2002; SOOD et al., 2008).

A degradação das gotas pode ocorrer via dois mecanismos diferentes: i) coalescência das gotas, e ii) degradação difusional (“Ostwald ripening”). Este fenômeno de degradação altera o número e o diâmetro médio das gotas e/ou partículas (Figura 1.6). A coalescência ocorre quando duas gotas se aproximam o suficiente para formar uma única gota maior. A degradação difusional ou molecular ocorre quando a diferença de pressão resulta em um fluxo de moléculas de monômero das gotas menores para as gotas maiores, originando assim gotas com maiores diâmetros. A energia superficial das gotas pequenas é maior que nas gotas grandes, conseqüentemente as moléculas de monômero das gotas menores entram então nas gotas maiores. Se as gotas não forem estabilizadas contra a degradação difusional, as maiores tendem a crescer em função do desaparecimento das gotas menores, aumentando desta forma o diâmetro médio das gotas (NARSIMHAN; GOEL, 1999).

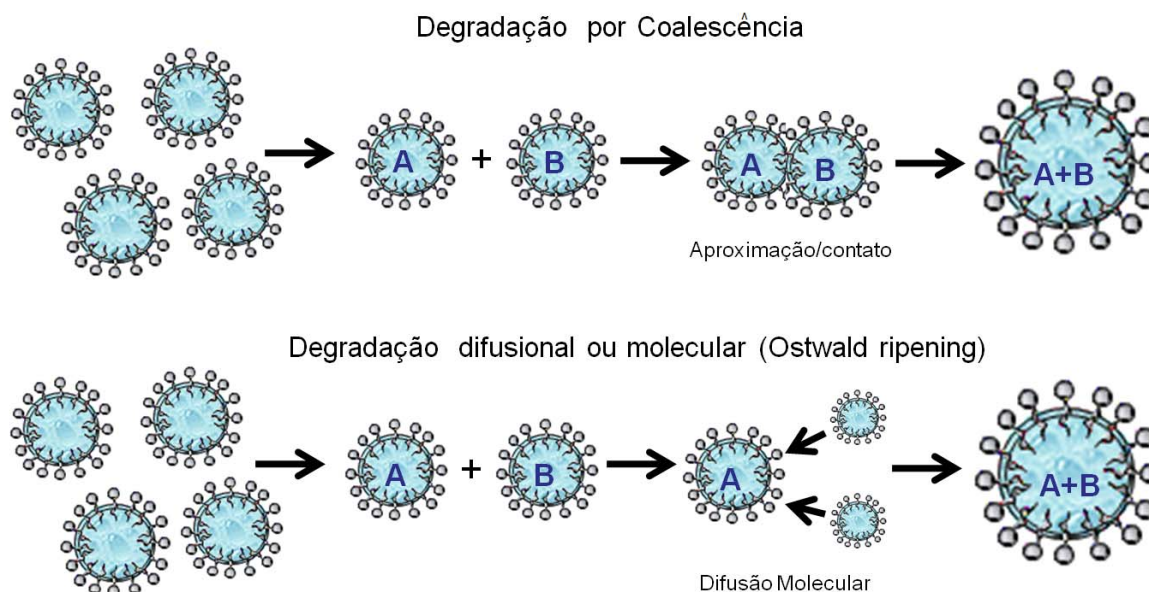


Figura 1.6. Representação dos mecanismos presentes na degradação das miniemulsões (adaptado de DO AMARAL, 2003).

As gotas de monômero são estabilizadas contra degradação difusional através da utilização de um agente hidrofóbico, geralmente álcoois graxos e alcanos de cadeias longas, monômeros altamente hidrofóbicos e polímeros de baixa massa molar em conjunto com surfatantes. Os surfatantes em concentrações apropriadas conferem estabilidade eletrostática ou estérica às gotas evitando assim a degradação por coalescência (HIGUCHI; MIRSA, 1962; FITCH, 1997; ANTONIETTI; LANDFESTER, 2002; SOOD, 2008).

A principal função de um agente hidrofóbico é limitar a difusão do monômero, formando uma barreira na superfície das gotas através da combinação com o surfatante, prevenindo a difusão das gotas menores para as maiores e gerando assim uma pressão osmótica dentro das gotas de monômero (LANDFESTER et al., 1999). De acordo com Ostwald[†] (1901 apud LANDFESTER, 2003), mesmo quando o surfatante proporciona suficiente estabilidade coloidal às gotas, diferentes tamanhos de gotas geram conseqüentes diferenças de pressão nas mesmas (pressão de Laplace), a qual é maior nas gotas menores. A

[†] OSTWALD, W. Z. *Phys. Chemistry*. 1901, 37, 385.

pressão de Laplace representa a pressão do sistema sobre as gotas, que é influenciada pela tensão interfacial, determinada pelo tipo e quantidade de surfatante adicionado e pelo raio da gota.

A utilização do agente hidrofóbico reduz a pressão de vapor do monômero, auxiliando na estabilidade das gotas. No caso de sistemas formados puramente por gotas de monômero, as gotas menores terão uma pressão de vapor ligeiramente mais alta que as gotas maiores. Para que o sistema formado pelas gotas de monômero alcance o equilíbrio, o sistema manterá as gotas menores e consumirá as gotas maiores. Este fato causará um aumento da fração molar do agente hidrofóbico nas gotas menores e uma diminuição nas gotas maiores. Assim, as gotas menores terão sua pressão osmótica reduzida comparada com a pressão das gotas maiores (DAVIS et al., 1981).

A eficiência do agente hidrofóbico está relacionada com a sua solubilidade em água e sua massa molar, ou seja, a estabilidade da miniemulsão aumenta com o aumento da hidrofobicidade da molécula e com a sua massa molar (REIMERS; SCHORK, 1996). Neste caso, diferentes agentes hidrofóbicos podem ser utilizados para estabilizar as miniemulsões, como por exemplo, alcanos de cadeias longas como o hexadecano (DELGADO et al., 1986; WU; SCHORK, 2000; JENG et al., 2006) e álcoois graxos como o álcool cetílico (UGELSTAD et al., 1973; BROUWER et al., 1986). Também foram utilizados polímeros pré-formados (WANG; SCHORK, 1994; AIZPURUA et al., 2000; PARK; KIM, 2005), monômeros hidrofóbicos (CHERN; CHEN, 1997; SCHORK et al., 1999; CHERN; CHANG, 2002, BOHÓRQUEZ; ASUA, 2008), agentes de transferência de cadeia (MOURAN et al., 1996; WANG et al., 1997, SCHORK et al., 1999) e iniciadores hidrofóbicos (ALDUNCIN et al., 1994; REIMERS; SCHORK, 1997). Outros aditivos utilizados para evitar a degradação difusional podem ser encontrados nos trabalhos publicados por diversos autores (LANDFESTER, 2001; ASUA, 2002; SCHORK et al., 2005).

1.2.4. Surfatantes e estabilizantes poliméricos

A estabilidade das gotas depende do seu tamanho, da sua polidispersão, da solubilidade dos monômeros na fase contínua, do tipo e da quantidade de surfatante, dentre outros fatores. A maioria dos trabalhos publicados sobre a técnica de polimerização em miniemulsão faz referência à utilização de surfatantes aniônicos (REIMERS e SCHORK, 1996; LANDFESTER et. al., 1999; ANDERSON et.al., 2002), catiônicos (CHOU; EL-AASSER, 1980; LANDFESTER et. al., 1999; BRADLEY et al., 2002), não iônicos (CHERN; LIOU, 1999; WU; SCHORK, 2001; BATHFIELD et al., 2005; ROMIO, 2007) e estabilizantes poliméricos (WANG; SCHORK, 1994; KIM et al., 2003, 2004a; LIM; CHEN, 2000, BOHÒRQUEZ; ASSUA, 2008a,b; DURAND; MARIE, 2009).

A utilização de surfatantes e estabilizantes poliméricos na polimerização em miniemulsão além de diminuir a difusão do monômero, são responsáveis pela estabilidade coloidal que normalmente é controlada pelo tipo e quantidade de surfatante e estabilizante polimérico utilizados. No processo de polimerização em miniemulsão, o tamanho das gotas após o processo de homogeneização, depende diretamente da quantidade de surfatante utilizado (MORAES, 2007). Uma parte da área superficial das gotas deve ser recoberta por moléculas de surfatante para que tenha uma eficiente estabilização contra processos de coalescência, sem que ocorra formação de micelas. Neste caso, a cobertura superficial crítica (CSC) depende do tamanho da partícula, sendo que quanto menor o tamanho das partículas, maior a CSC requerida para estabilização (LANDFESTER et al., 1999). Isto ocorre em função da grande área superficial das gotas, fazendo com que grande parte do surfatante e/ou estabilizante polimérico fique adsorvida nas gotas, restando pouco surfatante e/ou estabilizante polimérico livre para formar micelas.

O efeito do tipo de surfatante (aniônico/, SLS e não-iônico/PEO etoxilado) na copolimerização em miniemulsão do acetato de vinila foi estudado por Wu e Schork (2001). As miniemulsões foram preparadas via ultra-som, na presença de HD como co-estabilizante. Os autores observaram diâmetros maiores e como consequência um menor número de partículas para os látices obtidos na presença do surfatante não-iônico, quando comparado com o diâmetro e o número de partículas obtidas com o surfatante aniônico. Estes resultados foram justificados em função dos diferentes mecanismos de polimerização envolvidos para os dois surfatantes e do grau de etoxilação do surfatante não-iônico (23 moles de óxido de etileno), contribuindo para a diferença de diâmetro observada.

1.2.5. Monômeros hidrofóbicos

Na polimerização em emulsão envolvendo monômeros muito hidrofóbicos se faz necessária a utilização de uma maior concentração de surfatante para estabilizar o sistema, além de um tempo maior de polimerização para obter altas conversões (BUNKER et al., 2003). Isto ocorre devido à baixa capacidade de crescimento e difusão dos radicais oligoméricos da fase aquosa para as gotas de monômero ou partículas de polímero em crescimento (BILAC, 2000; SCHORK; BACK, 2004).

Nas reações onde se deseja incorporar monômeros extremamente hidrofóbicos à cadeia polimérica para obter propriedades diferenciadas, além de um melhor controle da distribuição de tamanhos de partículas, se faz necessário o uso da técnica de polimerização em miniemulsão. Alguns trabalhos foram realizados utilizando-se a técnica de polimerização em miniemulsão para entender o efeito da incorporação dos monômeros com baixa solubilidade em água, como por exemplo, o neo-decanoato de vinila (WU et al., 2002), hexanoato de vinila, estearato de vinila, decanoato de vinila, (REIMERS; SCHORK, 1996), acrilato de 2-

etil hexila (SAMER; SCHORK, 1999), 2-etil-hexanoato de vinila (REIMERS; SCHORK, 1996; KITZMILLER et al., 1995), dioctil maleato (WU; SCHORK, 2000). A tabela 1.1 mostra a solubilidade em água dos principais monômeros utilizados em reações de polimerização em emulsão e em miniemulsão.

Tabela 1.1. Solubilidade em água dos principais monômeros utilizados em reações de polimerização em emulsão e em miniemulsão, obtidos a 60°C por CHAI et al., 2005.

Monômeros	Solubilidade (% m)	Solubilidade (% molar)
Acrilonitrila	10,32	3,18
Acetato de vinila	4,27	0,924
Metacrilato de metila	2,25	0,419
Acrilato de etila	2,13	0,389
Acrilato de butila	0,338	0,0476
Estireno	0,237	0,0410
Estearil metacrilato	0,0473	0,00252
Divinil benzeno	0,0173	0,00239
Acrilato de 2-etil hexila	0,0164	0,0160
neo-decanoato de vinila	0,00361	0,000328
Lauril metacrilato	insolúvel	insolúvel
Dioctil maleato	insolúvel	insolúvel

Kitzmiller et al., (1995) estudaram a cinética de copolimerização em emulsão e em miniemulsão do VAc com o 2-etil hexanoato de vinila. Os autores observaram baixas conversões para a polimerização conduzida em emulsão quando comparado com os resultados obtidos através da polimerização em miniemulsão. Estes resultados foram justificados pela baixa solubilidade em água do 2-etil hexanoato de vinila, resultando em baixa difusão deste comonômero quando comparado com o VAc.

A influência do tipo de processo (batelada e semi-contínuo) na copolimerização em emulsão e em miniemulsão do VAc com o dioctil maleato, na presença do SLS e do hexadecano como agente hidrofóbico foi estudada por Wu e Schork, (2000). As miniemulsões foram preparadas via ultra-som, utilizando HD como co-estabilizante. Os autores observaram um aumento do número de partículas com o aumento da conversão para os dois sistemas

estudados (emulsão e miniemulsão). O aumento do número de partículas foi justificado em função da ocorrência do mecanismo de nucleação homogênea para ambos os casos em processo batelada. Este aumento do número de partículas e como consequência a redução do diâmetro de partícula foram justificados em função do baixo fluxo de radicais nas gotas/partículas, onde certa fração das gotas não foi nucleada servindo de reservatório de monômero. Neste caso (polimerização em miniemulsão), o monômero VAc foi transportado via difusão das gotas que não foram nucleadas, gerando novas partículas através do mecanismo de nucleação micelar.

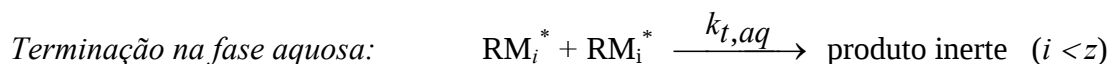
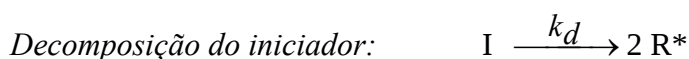
A copolimerização em miniemulsão do vinil versatato (VEOVA-10) com o VAc em processos batelada e semi-contínuo foi estudada por Wu et al., (2002), utilizando como surfatante o SLS e como co-estabilizante o hexadecano. As miniemulsões foram preparadas via ultra-som. Para as reações conduzidas em processo semi-contínuo, os autores observaram que a taxa de adição da miniemulsão influenciava na cinética da copolimerização, porém tinha pouca ou nenhuma influência na composição do copolímero. Para as polimerizações realizadas em processo batelada os autores trabalharam com duas situações diferentes: na primeira situação, os monômeros VAc/VEOVA-10 foram homogeneizados juntos e na segunda situação, o VEOVA-10 adicionado sem homogeneização na miniemulsão contendo SLS, HD e apenas VAc. Os autores observaram a formação de uma dispersão com baixa estabilidade e pequenos diâmetros de partícula quando o VEOVA-10 foi adicionado sem homogeneização. Estes resultados foram justificados através da formação de partículas com menor diâmetro via nucleação micelar, ocorrendo a formação de um copolímero com diferentes composições, quando comparado com os resultados obtidos para o sistema VAc/VEOVA-10 homogeneizados juntos.

Neste trabalho de tese, foi realizado o estudo da copolimerização em miniemulsão do VAc com VEOVA-9 na presença do PVA e do PVA-VV. O monômero VEOVA-9 possui

baixa solubilidade em água (Tabela 1) e é similar ao VEOVA-10 utilizado por Wu, et al., (2002) e Bohórquez e Asua (2008a,b) com relação a solubilidade em água. A principal vantagem do monômero VEOVA- 9 é o valor da T_g (70°C) do homopolímero obtido em relação ao homopolímero obtido com o VEOVA-10 ($T_g = -3^\circ\text{C}$) (BRANDRUP et al., 1989; De BRUYN et al., 2002; DECOCQ et al., 2007). Esta característica proporciona a obtenção de adesivos com maior resistência de colagem do filme formado.

1.2.6. Iniciadores hidrofóbicos

Na polimerização em emulsão de monômeros com baixa solubilidade em água, a entrada de radicais nas micelas e nas partículas de polímero ocorre de fato quando o radical atinge um tamanho crítico, z , de acordo com o seguinte mecanismo: (MAXWELL, et al., 1991).



Onde:

k_d = coeficiente de velocidade de decomposição do iniciador (s^{-1});

k_p^i = coeficiente de velocidade de propagação dos radicais na fase aquosa, proveniente da decomposição do iniciador, com os monômeros ($L \text{ mol}^{-1}.s^{-1}$);

$k_{p,aq}^i$ = coeficiente de propagação na fase aquosa de um oligoradical com grau de polimerização “ i ” ($L \text{ mol}^{-1}.s^{-1}$);

$k_{t,aq}$ = coeficiente de velocidade de terminação na fase aquosa ($L \text{ mol}^{-1}.s^{-1}$);

ρ_i = coeficiente de velocidade de entrada dos radicais (s^{-1});

Na polimerização em emulsão e em miniemulsão quando se trabalha com monômeros possuindo baixa solubilidade em água, porém com iniciadores muito polares, tais como os persulfatos de sódio, potássio e amônio, os radicais monoméricos formados, a partir da decomposição destes iniciadores, adquirem características hidrofílicas, aumentando sua solubilidade em água e reduzindo a probabilidade de entrada nas partículas de polímero ou nas gotas de monômero (no caso da polimerização em miniemulsão). A entrada de um radical nas gotas de monômero ou nas partículas de polímero vai ocorrer de fato quando o radical oligomérico atingir um tamanho crítico de polimerização, conhecido como “ z ” que dependerá da característica de cada monômero. A velocidade de propagação dos radicais na fase aquosa (k_p^i) é muito baixa e depende da solubilidade e da concentração do monômero nesta fase (GOICOECHEA; BARANDIARAN, 2006). Para monômeros possuindo baixa solubilidade em água, como por exemplo, o VEOVA-10 (0,0036g/100 g água, Tabela 1.1) que é muito menos solúvel em água quando comparado ao estireno (0,237g/100 g água, Tabela 1.1) ocorre um período de inibição nas reações de polimerização (SCHORK; BACK, 2004). Bruyn et al., (2002) mostraram que 1 ou 2 unidades monoméricas do VEOVA-10 são suficientes para

atingir o tamanho crítico (z) e entrar nas partículas de polímero, porém, a eficiência destes radicais oligoméricos para iniciar a polimerização é baixa em função da probabilidade de ocorrer terminação bi-molecular.

No processo de polimerização em miniemulsão, o diâmetro final das partículas deverá ser o mais próximo possível do diâmetro inicial das gotas de monômeros obtidas na etapa de miniemulsificação, sem que ocorra degradação das gotas e nucleação secundária. A nucleação secundária poderá ser evitada quando a miniemulsão estiver bem estabilizada contra a degradação difusional, impedindo a formação de polímeros com tamanho crítico (j_{crit}), naqueles casos em que são utilizados monômeros com maior solubilidade em água, ou ainda utilizando-se iniciadores mais apolares, que favorecem a formação de radicais na interface gotas de monômero e ou/partícula de polímero/água. Neste caso, e em certas condições de processo, o radical primário formado através da decomposição do iniciador hidrofóbico possui baixa afinidade com a fase contínua (água), os quais tendem a migrar rapidamente para as gotas de monômeros, aumentando com isto a velocidade de polimerização e reduzindo a possibilidade de ocorrer nucleação secundária (SCHROK et al., 2005).

Na polimerização em miniemulsão, devido ao grande número de gotas por unidade de volume, aumenta a probabilidade de ocorrer nucleação das gotas através da entrada de radicais primários ou oligoméricos nas gotas de monômero. No entanto, a etapa de inibição também pode existir quando se trabalha com monômeros muito pouco solúveis em água (SCHORK, BACK, 2004). Neste caso, iniciadores hidrofóbicos e sistemas redox são muito utilizados para minimizar o efeito de inibição causado pelos monômeros mais hidrofóbicos, aumentando velocidade de polimerização, reduzindo a degradação das gotas (Ostwald ripening) e conseqüentemente reduzindo a possibilidade de nucleação secundária (WANG et al., 1996; REIMERS; SCHORK, 1997; ALDUNCIN et al., 1994; BLYTHE et al., 1999; LUO; SCHORK, 2002; Du et al., 2002; KIM et al., 2004a; AUTRAN et al., 2007; EL-JABY et al.,

2007; CORTINA, 2007; ROMIO, 2007, PECK; ASUA, 2008; BOHÓRQUEZ; ASUA, 2008a,b).

Nos sistemas de oxi-redução, independente da temperatura, os radicais são produzidos muito rapidamente e em maior número quando comparado com os sistemas térmicos (KPS, APS, etc.). As reações de oxi-redução correm via transferência de um elétron do agente oxidante (formaldeído sulfoxilato de sódio (SFS), ácido ascórbico (AcAs), etc.) para o agente redutor (hidroperóxido de tércio butila (TBHP), peróxido benzoato de tércio butila (TBPB), hidroperóxido de cumila (CHP), etc.) formando os radicais na fase aquosa ou na interface água/gotas de monômero e/ou partículas de polímero (DA CUNHA et al., 2001, LAMB et al., 2005; CABALLERO et al., 2009).

Na literatura existe um grande debate com relação à eficiência dos iniciadores hidrofóbicos em produzir radicais com efetividade suficiente para a nucleação das gotas. Considerando que os radicais primários formados através da decomposição de um iniciador hidrofóbico estão nas gotas de monômero estabilizadas com o surfatante, a eficiência destes radicais poderá ser baixa, aumentando a probabilidade de ocorrer terminação bi-molecular em função do pequeno volume das gotas. Neste caso, a contribuição de um iniciador hidrofóbico na cinética de polimerização em miniemulsão é equivalente à utilização de um iniciador hidrossolúvel (AUTRAN et al., 2007).

BLYTHE et al., (1999) verificaram que a velocidade da polimerização em miniemulsão do estireno foi maior quando comparada com a velocidade da polimerização em emulsão utilizando um iniciador organo-solúvel (2,2-azo-bis 2-metilbutironitrila - AMBN). Neste mesmo trabalho, o aumento da velocidade de polimerização não foi verificado quando iniciadores hidrossolúveis foram utilizados. Estes resultados foram justificados em função do maior fluxo de radicais durante a polimerização em miniemulsão na presença de iniciadores organo-solúveis.

CHOI et al., (1985) estudaram a polimerização em miniemulsão do estireno utilizando um iniciador organo-solúvel (AIBN) com o objetivo de verificar a influência do iniciador no mecanismo de nucleação das partículas (nucleação das gotas e nucleação secundária). Os autores concluíram que o número de radicais nas gotas de monômero estabilizadas foi baixo, apresentando a mesma eficiência quando comparada com a polimerização iniciada na presença de um iniciador hidrossolúvel. No entanto, não foi observada a formação de novas partículas através do mecanismo de nucleação secundária.

EL-JABY et al., (2007) estudaram a influência de três iniciadores organo-solúveis (AIBN, peróxido de di-lauroíla - LPO e peróxido de benzoíla - BPO) na polimerização em miniemulsão do metacrilato de metila com o acrilato de *n*-butila. Neste trabalho, foi observado que a velocidade de polimerização foi maior para a polimerização conduzida na presença do AIBN. Os autores justificaram estes resultados pela maior contribuição do AIBN na nucleação secundária, em função da maior solubilidade em água deste iniciador (0,04 g/100 g H₂O) (KIRK; OTHMER, 1978) em comparação com o BPO ($3,0 \times 10^{-4}$ g/100g H₂O) e o LPO ($2,0 \times 10^{-9}$ g/100g H₂O) (YALKOWSKY; BANERJEE, 1992), além da solubilidade em água do metacrilato de metila. Neste mesmo trabalho, foi observado que as polimerizações realizadas na presença do LPO e do BPO apresentaram o mesmo comportamento cinético, não sendo evidenciada a ocorrência de nucleação secundária, provavelmente devido a dificuldade para visualização das partículas formadas através das técnicas convencionas (LS, DLS) de análise do diâmetro das partículas.

WANG et al., (1996) estudaram a influência de um sistema de oxi-redução constituído por hidroperóxido de cumila (CHP) e sulfoxilato de sódio (SFS) na polimerização em miniemulsão do estireno. Neste trabalho, foi observado um aumento na velocidade de polimerização e um decréscimo das partículas formadas via nucleação homogênea. Estes resultados foram justificados em função da menor solubilidade em água do estireno, associada

à presença de um iniciador organo-solúvel que geram radicais dentro das gotas e na interface gota/água.

Anderson et al., (2002) utilizaram um sistema de oxi-redução constituído por peróxido de hidrogênio (HPO) e ácido ascórbico (AsAc) na polimerização em miniemulsão do estireno, com o objetivo de reduzir o período de nucleação das gotas e evitar a degradação das mesmas (Ostwald ripening). De acordo com os autores, a utilização deste sistema de oxi-redução foi eficiente para reduzir o período de nucleação, devido à maior concentração de radicais gerados no início da polimerização.

A utilização de um sistema oxi-redução também foi estudada na polimerização em miniemulsão do metacrilato de metila com o acrilato de *n*-butila, utilizando um PVA como estabilizante polimérico (KIM et al., 2004). Neste trabalho, foi estudada a influência de sistemas de oxi-redução constituídos por HPO/AcAs e hidroperóxido de *t*érccio butila (TBHP)/sulfoxilato de sódio (SFS). Os autores observaram que a polimerização realizada na presença do par redox TBHP/SFS resultou em um alto fluxo de radicais, apresentando alta taxa de polimerização quando comparada com a polimerização realizada na presença do HPO/AcAs. Estes resultados foram justificados em função da solubilidade em água dos radicais formados através da decomposição do TBHP, o qual produz radicais dentro das gotas e na interface gota/água.

A influência do tipo de iniciador na copolimerização em miniemulsão do VAc/VEOVA-10, utilizando um PVA como estabilizante polimérico também foi estudada por Bohórquez e Asua (2008a,b). Trabalhando com quatro diferentes iniciadores, possuindo diferentes solubilidades em água (persulfato de potássio-KPS, peróxido de lauroíla-LPO, peróxido de benzoíla-BPO e hidroperóxido de *t*érccio butila/ácido ascórbico- TBHP/AsAc), os autores observaram uma menor velocidade de polimerização para as reações conduzidas na presença do BPO e do LPO, quando comparada com a velocidade das reações de

polimerização realizada na presença do KPS e do sistema redox (TBHP/AsAc). Os resultados obtidos para as polimerizações conduzidas na presença do LPO e do BPO foram justificados em função do baixo fluxo de radicais nas gotas de monômero e nas partículas de polímero, devido à menor solubilidade em água do BPO e do LPO, podendo ter ocorrido terminação bi-molecular. Neste mesmo trabalho, os autores verificaram que o sistema TBHP/AsAc foi o mais eficiente na nucleação das gotas dentre os quatro iniciadores utilizados, apresentando uma alta concentração de radicais gerados no início da polimerização, devido as diferenças de partição deste iniciador entre as fases orgânica e aquosa com os outros iniciadores utilizados.

1.3. Utilização de poli(álcool vinílico) como estabilizante polimérico em reações de polimerização em emulsão e em miniemulsão

O poli(álcool vinílico) (PVA) é um polímero sintético, produzido em larga escala através da hidrólise alcalina do poli(acetato de vinila). Um dos primeiros processos de produção de PVA foi desenvolvido e patenteado na Alemanha em 1924 através da hidrólise alcalina do poli(acetato de vinila), (HERMANN; HAEHNEL, 1924). Mais tarde, em 1926 foi produzido o primeiro lote em escala industrial do PVA possuindo diferentes graus de hidrólise e diferentes propriedades. Atualmente, são produzidos industrialmente diversos tipos de PVA, possuindo diferentes graus de hidrólise (GH) e diferentes graus de polimerização (GP) pela técnica de polimerização em solução do acetato de vinila, seguida da hidrólise alcalina do polímero formado. A figura 1.7 mostra um esquema da síntese de um PVA via hidrólise alcalina do poli(acetato de vinila).

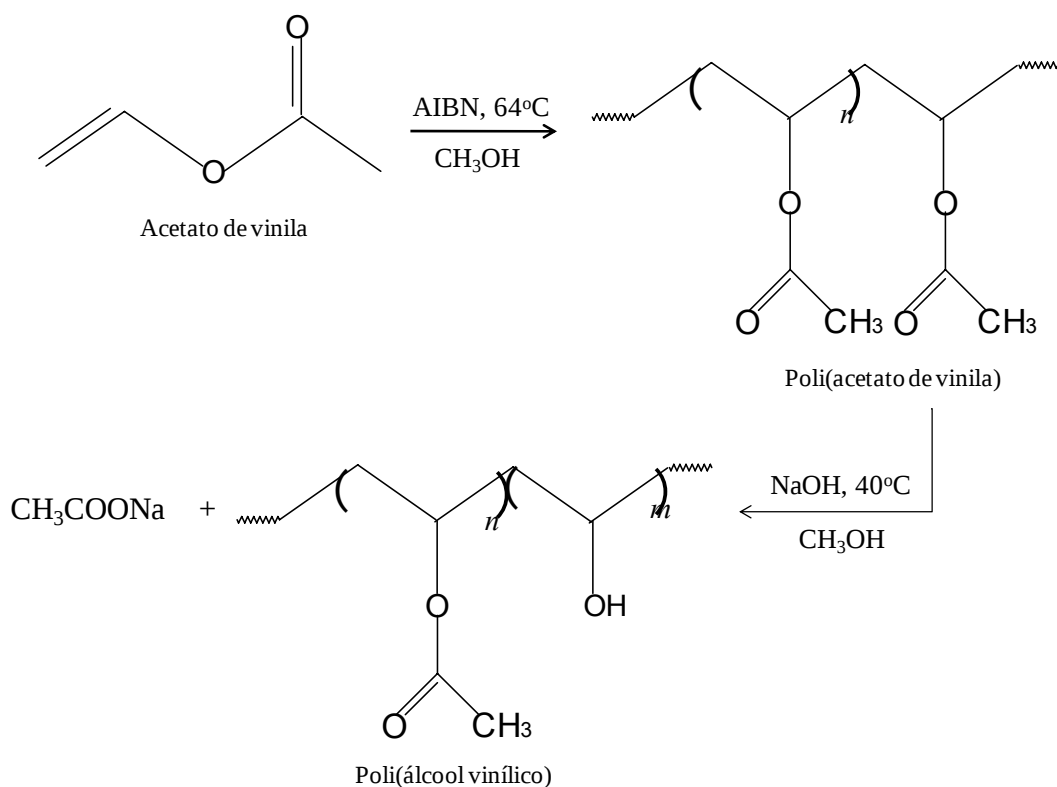


Figura 1.7. Rota sintética para a síntese de um PVA através da hidrólise alcalina do poli(acetato de vinila).

O PVA é um polímero hidroxilado capaz de formar pontes de hidrogênio intra e intermolecular, apresenta excelentes propriedades mecânicas, térmicas, propriedades de barreira a gases, resistência a solventes orgânicos, além de ser biodegradável e biocompatível (FINCH, 1992; RAGHAVAN, 1995). Devido à versatilidade do poli(álcool vinílico), ele é muito utilizado em diversas aplicações industriais e científicas, como por exemplo, na fabricação de fibras (SAKURADA, 1985), membranas (HASSAN; PEPPAS, 2000; SHANG; PENG, 2007), mantas (ZANG et al., 2005), filmes para embalagens (BLACKWELL, 1986; MARTEN, 1988), revestimento de papéis (FINCH, 1992) e como estabilizantes para reações de polimerização em suspensão (COUTINHO et al., 2000, RAMIREZ et al., 2006), em emulsão (FARMER, 1992; FINCH, 1992; NAKAMAE et al., 1999; PARK et al., 2001; SARAC et al., 2002; WU et al., 2004; CARRÀ et al., 2005) e em miniemulsão (KIM, 2003,

KIM et al., 2003; KIM et al 2004a,b; BOHÓRQUEZ e ASUA, 2008a,b), principalmente quando o látex obtido é utilizado na fabricação de adesivos para diversas aplicações (WARSON, 1981, 2001). Atualmente, devido a sua biocompatibilidade e biodegradabilidade o PVA tem sido muito utilizado na fabricação de nanofibras (GUERRINI et al., 2006, 2009), hidro-géis (HASSAN; PEPPAS, 2000; MANSUR et al., 2007), lentes de contato, componentes artificiais do organismo humano e sistemas de liberação de fármacos (LI et al., 1998; HASSAN; PEPPAS, 2000; NAGARA et al., 2001; ZENG et al., 2004).

A cristalinidade dos PVA's é uma propriedade importante que define suas características e aplicações. Os PVA's com alta cristalinidade são muito utilizados na produção de filmes, fibras e ainda como aditivos para adesivos (pós-polimerização). Já os PVA's possuindo baixa cristalinidade são muito utilizados como estabilizante polimérico em reações de polimerização em emulsão e em suspensão (FINCH, 1992; MORITANI e OKAYA, 1998). A cristalinidade do PVA depende principalmente da estrutura molecular, como por exemplo, da estereo especificidade, da presença de ramificações e da concentração de grupos acetil (COOCH_3) na cadeia polimérica (LYOO; HA, 1997; MANDELKERN, 2002).

A utilização do PVA em reações de polimerização em emulsão e em miniemulsão apresenta algumas vantagens quando comparada com a polimerização realizada na presença de surfatantes convencionais, como por exemplo, custo relativamente baixo, comportamento reológico diferenciado do látex, maior resistência à tração dos filmes formados e maior aderência sobre diferentes substratos (YUKI et al., 1991; FARMER, 1992; NAKAMAE et al., 1999; KIM et al., 2004). No entanto, a resistência à água do filme formado é desfavorecida quando comparada com o filme dos látices obtidos na presença de surfatantes (YUKI et al., 2000). Neste caso, a utilização de um PVA modificado com grupos hidrofóbicos é muito atraente do ponto de vista industrial e científico (NAKAMAE et al., 1999; KIM, 2003).

O PVA quando utilizado como estabilizante polimérico em reações de polimerização em emulsão e em miniemulsão fornece sítios para reações de transferência de cadeia via abstração de hidrogênio, promovendo estabilidade coloidal através da enxertia das cadeias do PVA nas partículas de polímero. A presença do grupo acetila (COOCH_3) favorece a adsorção e/ou a enxertia nas partículas de polímero, enquanto que os grupos hidroxila (OH) promovem a estabilidade das partículas. As reações de enxertia do PVA durante a polimerização é influenciada pelo grau de hidrólise (MOTOHASHI; TOMITA, 1979), pela massa molecular, pelo tipo de iniciador utilizado (HAYASHI, 1988) e principalmente pela distribuição dos segmentos hidrofóbicos ao longo da cadeia do PVA (BUGADA; RUDIN, 1984; CRAIG, 1985; BUNDHLALL, 1999).

As reações de enxertia para um determinado PVA podem ocorrer efetivamente através da reação de transferência de cadeia ao PVA via abstração de hidrogênio que poderá estar na fase aquosa ou adsorvido na superfície das gotas de monômero e/ou partículas de polímero, por radicais que também poderão estar presentes nestas duas fases do sistema. A abstração de hidrogênio pode ocorrer preferencialmente em três prováveis locais. Para um PVA com alto grau de hidrólise, ocorre preferencialmente abstração do átomo de hidrogênio ligado ao átomo de carbono (1), (2). Já para um PVA possuindo baixo ou médio grau de hidrólise, a abstração de átomos de hidrogênio do grupo acetila (3) ocorre preferencialmente e em maior proporção (MOTOHASHI; TOMITA, 1979; BRITTON et al., 1998). A figura 1.2 ilustra os três locais prováveis para a ocorrência de reações de abstração de átomos de hidrogênio da cadeia de um PVA, resultando na enxertia do estabilizante durante a reação de polimerização.

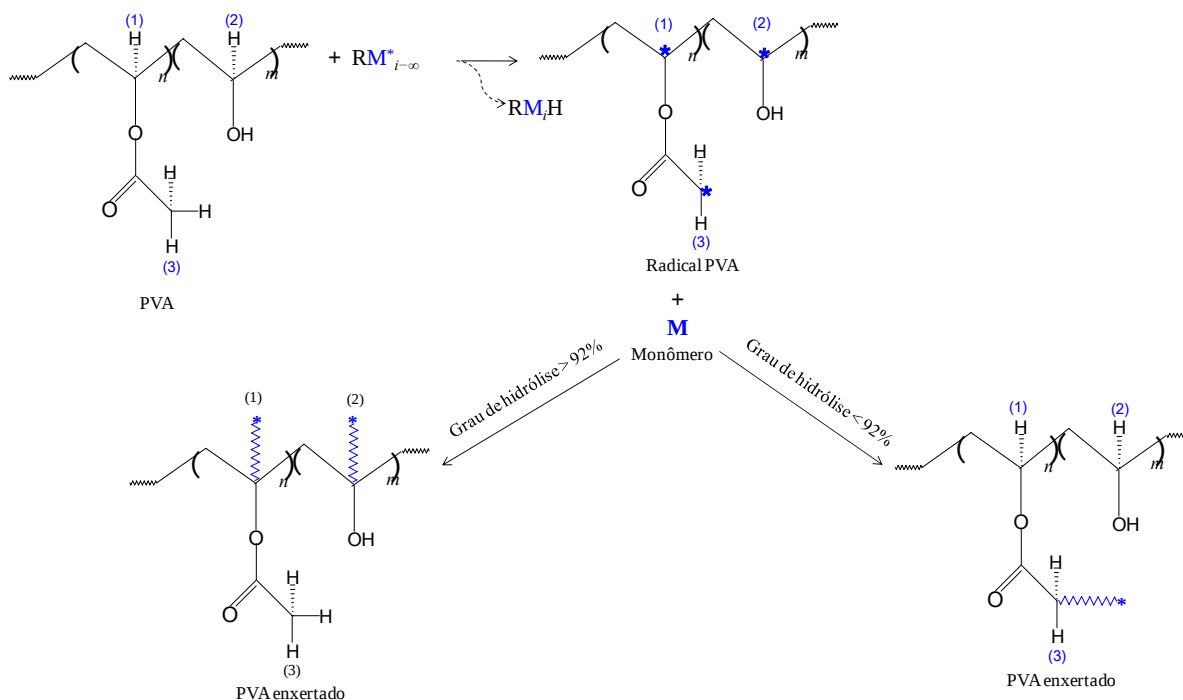


Figura 1.8. Esquema ilustrativo da reação de abstração de hidrogênio do PVA por um radical primário ou oligomérico em crescimento.

Budhlall et al., (2001) mostraram que as reações de transferência de cadeia ao PVA, seguida por enxertia ocorrem predominantemente na fase aquosa desde o início até o final das reações de polimerização em emulsão do VAc. Por outro lado, Kim (2003) mostrou que as reações de transferência de cadeia ao PVA, seguida por enxertia ocorrem preferencialmente no final das reações de polimerização em miniemulsão do metacrilato de metila com o acrilato de *n*-butila. Dunn (1981) mostrou uma série de evidências que suporta a hipótese de que a enxertia de um PVA na superfície das partículas de polímero ocorre preferencialmente frente à simples adsorção física na superfície das mesmas. Estas reações de enxertia podem afetar a cinética das reações de polimerização, a estabilidade coloidal dos látices e as propriedades de aplicação (KIM, 2003). A utilização de um PVA possuindo alto grau de hidrólise (92-99%) como estabilizante polimérico em reações de polimerização em emulsão é limitada em função da baixa capacidade de ancoragem, resultando em emulsões

não só com baixa estabilidade coloidal, mas também com menor estabilidade mecânica. (NAKAMAE et al., 1999). A alta concentração de grupos hidroxila na cadeia do PVA parcialmente hidrolisado leva à formação de pontes de hidrogênio intra e intermoleculares dificultando a emulsificação e a estabilização coloidal do sistema.

O PVA com alto grau de hidrólise (92-99 %) quando utilizado como estabilizante polimérico confere ao produto final elevada resistência à umidade e a temperatura, quando comparada com uma emulsão estabilizada com um PVA de 88 % de hidrólise. Geralmente, um PVA possuindo elevado grau de hidrólise é utilizado em conjunto com surfatantes (aniônicos e não-iônicos) durante a polimerização ou após a polimerização, conferindo propriedades reológicas e estabilidade coloidal. Neste caso, a síntese de PVA's modificados, os quais são caracterizados pela presença de grupos laterais hidrofóbicos na molécula se torna muito atraente para diversas aplicações industriais e científicas.

1.3.1. Poli(álcool vinílico) modificado

Derivados de PVA contendo grupos hidrofóbicos podem ser obtidos a partir da copolimerização do acetato de vinila com monômeros hidrofóbicos, via modificação química ou por ambos os métodos (ARANHA; LUCAS, 2001; QIAO et al., 2002). A introdução de diferentes monômeros funcionais e/ou monômeros hidrofóbicos na etapa de polimerização é mais atrativa industrialmente e tem sido muito estudada por diversos autores (OKAYA; IMAI, 1979; NAKAMAE et al., 1997; MORITANI; KAJITANI, 1997; MORITANI; YAMAUCHI, 1998a, 1998b; MORITANI; OKAYA, 1998; FUJIWARA et al., 2002; GHIM et al., 2003; JIKIHARA; FUJIWARA, 2006).

A obtenção de novos derivados de PVA através da copolimerização do acetato de vinila com o etileno, foi estudada por NAKAMAE et al., (1997). Os autores desenvolveram e patentearam um novo produto e processo de obtenção de um novo PVA através da

copolimerização do acetato de vinila com etileno, poli(etileno-*co*-álcool vinílico), o qual ficou conhecido como EVOH. Em outro trabalho realizado por Nakamae et al., (1999) os autores testaram a eficiência deste novo PVA possuindo 98,5% de hidrólise em reações de polimerização em emulsão do acetato de vinila e compararam os resultados com a polimerização realizada na presença de um PVA não modificado, possuindo o mesmo grau de hidrólise e a mesma massa molecular. De acordo com os autores, a utilização deste PVA modificado com etileno resultou em uma emulsão com maior diâmetro médio de partículas, maior estabilidade do látex, maior resistência à umidade do filme formado e conseqüentemente maior resistência de colagem.

Novos PVA's contendo grupos funcionais na cadeia polimérica foram obtidos via reações de copolimerização por diversos autores (OKAYA; IMAI, 1979; MORITANI; KAJITANI, 1997; MORITANI; YAMAUCHI, 1998a, 1998b; MORITANI; OKAYA, 1998; JIKIHARA et al., 2006). Moritani e Okaya (1998) estudaram a obtenção de novos PVA's através da polimerização em solução do acetato de vinila com a N-metilol acrilamida, N-metoximetil acrilamida e N-butoximetil acrilamida, seguido por hidrólise alcalina do polímero formado. Neste trabalho, foi verificado que os monômeros N-metoximetil acrilamida e N-butoximetil acrilamida podem ser utilizados na síntese de novos PVA's, enquanto que o monômero N-metilol acrilamida quando copolimerizado com o acetato de vinila, resulta na formação de polímero com reticulação, o qual não pode ser utilizado para produção de derivados do PVA.

A copolimerização em solução do acetato de vinila com monômeros carboxílicos, como por exemplo, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido itacônico e o ácido malêico, seguido por hidrólise alcalina (NaOH/metanol) do polímero formado para produção de novos PVA's foi estudada por Moritani e Kijitani (1997). Para os copolímeros obtidos com os ácidos acrílico e metacrílico foi observada a formação de γ -lactona e não de PVA como era esperado

(Figura 1.9). No entanto, os copolímeros obtidos na presença dos ácidos itacônico, fumárico e maleico resultaram na formação de diferentes derivados do PVA, possuindo diferentes graus de hidrólise (80-98 % mol), com características diferenciadas de aplicação (Figura 1.10). De acordo com os autores, foi possível obter uma nova classe de PVA utilizando os ácidos itacônico, fumárico e maleico para obter derivados de PVA possuindo baixo grau de hidrólise (< 80 % mol), os quais foram utilizados para diferentes aplicações industriais e científicas.

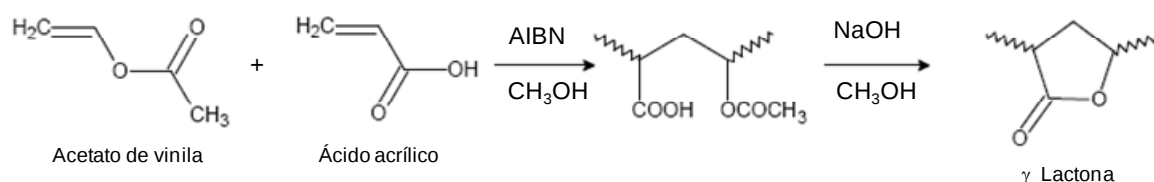


Figura 1.9. Rota sintética simplificada da copolimerização e hidrólise alcalina do poli(acetato de vinila-co-ácido acrílico). (adaptado de Moritani e Kijitani, 1997).

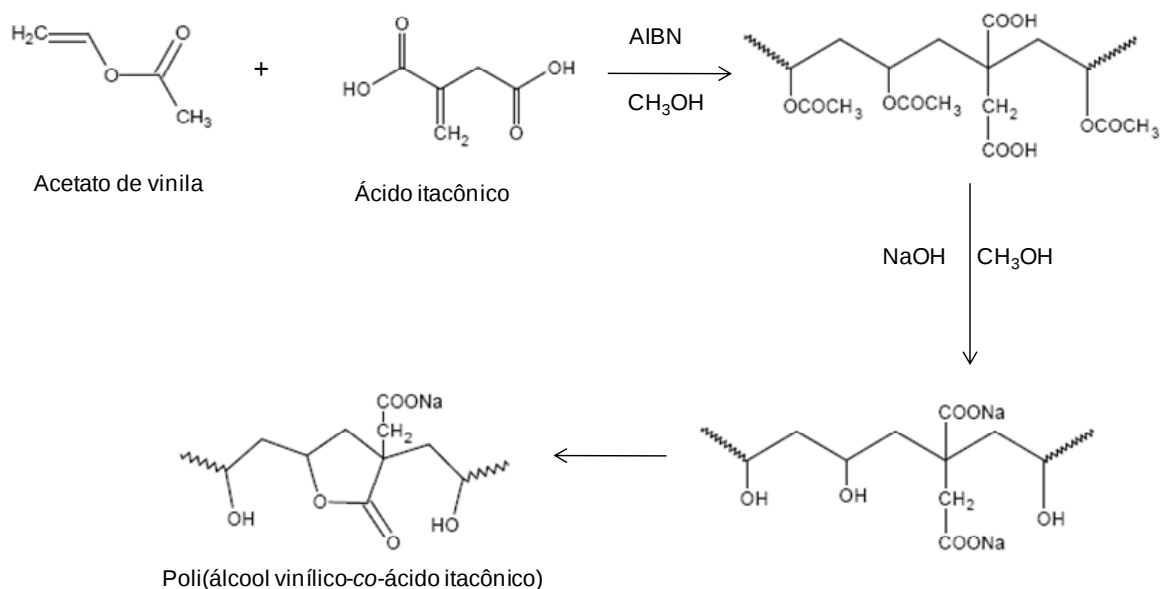


Figura 1.10. Rota sintética simplificada da copolimerização e hidrólise alcalina do poli(acetato de vinila-co-ácido itacônico). (Adaptado de Moritani e Kijitani 1997).

A influência de novos PVA's através da introdução e/ou enxerto de grupos apolares (ácido láurico e ácido esteárico) na cadeia do PVA foi estudada por Aranha e Lucas (2001). Como era esperada, a solubilidade em água dos PVA's através da introdução dos grupos hidrofóbicos (ácido láurico e ácido esteárico) diminuía com o aumento das unidades hidrofóbicas incorporadas na cadeia do polímero, porém não foi apresentada uma relação quantitativa entre a solubilidade e o aumento das unidades hidrofóbicas incorporadas na cadeia do PVA. Os autores verificaram que um maior número de segmentos hidrofóbicos curtos, distribuídos ao longo da cadeia do polímero, resulta no aumento da solubilidade em água do PVA, quando comparado com o PVA possuindo segmentos longos, presentes em menor quantidade.

A síntese de PVA's com alto grau de hidrólise (>92 %) pela técnica de copolimerização, geralmente leva a obtenção de produtos possuindo baixa solubilidade em água, porém com alta resistência do filme formado (WARSON, 1968). Neste caso, a escolha correta do monômero e a quantidade a ser utilizada na copolimerização com o acetato de vinila são fundamentais, principalmente para PVA's que serão utilizados como estabilizantes em reações de polimerização em emulsão ou miniemulsão.

Neste trabalho, o monômero neo-decanoato de vinila (VEOVA-10) foi escolhido para ser utilizado na síntese dos novos PVA's por apresentar excelente característica hidrofóbica (CHAI et al., 2005), boa compatibilidade com o acetato de vinila (WU et al., 2002), possuir resistência à hidrólise alcalina (SMITH et al., 1993), resistência a raios ultravioleta (WU et al., 2002; DECOCQ et al., 2007) e possuir a mesma razão de reatividade quando copolimerizado com o acetato de vinila ($r_{VAc} = 0,99$; $r_{veova-10} = 0,92$) (BRANDRUP et al., 1989; SMITH et al., 1993; De BRUYN et al., 2002).

O versatato de vinila é um monômero derivado do ácido versático e comercializado pela Hexion Specialty Chemicals com o nome comercial de VEOVATM. Este monômero é obtido através da reação catalítica do etileno com o ácido versático (neo-nonanóico ou neo-decanóico) possuindo 9 ou 10 átomos de carbono. Poucos trabalhos foram publicados relatando o uso destes monômeros em reações de copolimerização, para a obtenção de derivados de PVA, com características hidrofóbicas (WARSON 1968; OKAYA et al., 1992).

A figura 1.11 mostra o esquema da rota sintética utilizada na síntese dos PVA-VV's obtidos neste trabalho, através da copolimerização em solução do acetato de vinila com o VEOVA-10, seguida por hidrólise alcalina. Estes novos PVA-VV's foram utilizados como estabilizantes nas reações de polimerização em emulsão e em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9.

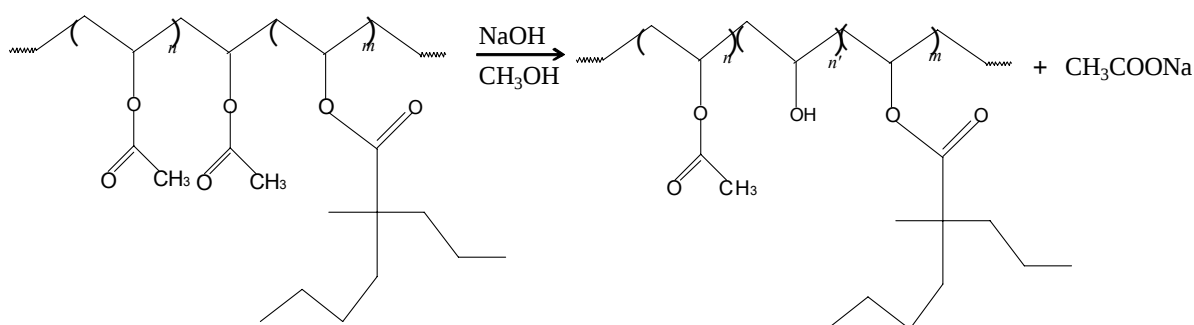


Figura 1.11. Esquema simplificado da rota sintética utilizada na obtenção do poli(álcool vinílico-co-neodecanoato de vinila) via hidrólise alcalina do poli(acetato de vinila-co-neodecanoato de vinila).

1.3.2. Polimerização em miniemulsão na presença de PVA

A possibilidade de obter látices com maior controle de distribuição de tamanho de partículas e com propriedades diferenciadas na presença de um PVA, em substituição aos surfatantes tradicionais, apesar de ser muito atraente, têm sido pouco estudada via polimerização em miniemulsão. Dentre os trabalhos encontrados na literatura merecem destaque os trabalhos realizados por Wang e Schork (1994), Kim (2003), Kim et al., (2003, 2004a, 2004b) e Bohórquez e Asua (2008a,b).

A influência da concentração de PVA's parcialmente hidrolisados (87- 88 %) foi estudada na polimerização em miniemulsão do acetato de vinila, utilizando hexadecano como co-estabilizante (WANG; SCHORK, 1994). Os autores monitoraram a condutividade do látex durante a polimerização e mostraram que o mecanismo de nucleação das gotas foi dominante quando o PVA foi utilizado em conjunto com o hexadecano. Os autores concluíram que era possível obter miniemulsões estáveis utilizando PVA como estabilizante polimérico e hexadecano como co-estabilizante. Foi observado ainda que o diâmetro das gotas obtidas na presença do PVA era maior quando comparado com o diâmetro das gotas na presença de um surfatante aniônico.

No trabalho realizado por Kim et. al., (2003) os autores estudaram o efeito da concentração de um PVA com 88% de hidrólise, na copolimerização em miniemulsão do metacrilato de metila com o acrilato de *n*-butila, utilizando hexadecano como hidrófobo. As miniemulsões foram preparadas via ultra-som, na presença de hexadecano como co-estabilizante. Os autores observaram um decréscimo exponencial no diâmetro das gotas e conseqüentemente do diâmetro das partículas de polímero com o aumento da concentração do PVA. Neste mesmo trabalho, os autores estudaram o efeito da concentração de PVA na estabilidade dos látices. Foi observada uma redução na concentração de coágulos formados

durante a polimerização em miniemulsão quando comparada com a polimerização em emulsão. Os autores justificaram estes resultados em função da concentração de PVA enxertado e adsorvido na superfície das partículas para o processo de polimerização em miniemulsão (KIM et al., 2004a), sugerindo que as reações de abstração de hidrogênio e enxerto ocorrem na interface gotas de monômero/água, aumentando a quantidade de PVA enxertado/adsorvido nas partículas de polímero.

A influência da concentração e da massa molecular de PVA's com 88 % de grau de hidrólise no diâmetro médio das gotas também foi estudada por Kim, (2003). Foi observado um decréscimo exponencial do diâmetro médio das gotas com o aumento da concentração do PVA de menor massa molecular ($GP \cong 500$) em comparação com o PVA de maior massa molecular ($GP \cong 1750$). Neste mesmo trabalho, foi estudada também a influência de um PVA de alto grau de hidrólise (98%) em comparação com um PVA de médio grau de hidrólise (88 %) no diâmetro médio das gotas. Foi observado um aumento do diâmetro e uma redução da estabilidade das miniemulsões com a utilização do PVA de maior grau de hidrólise. Estes resultados foram justificados em função da concentração de grupos hidrofóbicos presentes na cadeia do PVA e da menor concentração de PVA com maior grau de hidrólise entre as gotas e a fase aquosa, resultando em uma maior degradação das gotas.

Bohórquez e Asua (2008a) estudaram o efeito da concentração de um PVA e do tipo de iniciador na copolimerização em miniemulsão do sistema VAc/VEOVA-10, em processo batelada. Na preparação das miniemulsões foi utilizado um homogeneizador do tipo Manton Gaulin, trabalhando com 48,2 MPa na primeira válvula e 7,2 MPa na segunda válvula. Os autores concluíram que a concentração ideal de PVA para obter miniemulsões estáveis e evitar a nucleação secundária era de 2,0-4,0%, em relação ao total da formulação. Para altas concentrações de PVA foi observada a formação de partículas de polímero, via nucleação pseudo-micelar. Já para baixas concentrações de PVA foi observada a formação de coágulos

devido à predominância do mecanismo de nucleação homogênea. Neste mesmo trabalho, foi observado que o mecanismo de nucleação das gotas poderia ser maximizado utilizando-se como iniciador o par redox hidroperóxido de *t*-butila/ácido ascórbico.

Em outro trabalho realizado por Bohórquez e Asua (2008b) os autores estudaram o efeito do tipo de processo de polimerização (emulsão e miniemulsão) e do tipo de iniciador na distribuição de um PVA entre as fases aquosa e orgânica (PVA enxertado ou adsorvido na superfície das partículas de polímero). Os autores mostraram que o perfil de distribuição do PVA nos látices de VAc/VEOVA-10, obtidos via polimerização em emulsão e em miniemulsão, depende da técnica de polimerização e do tipo de iniciador utilizados. A concentração de PVA enxertado nas partículas de polímero foi maior para os látices obtidos através da técnica de polimerização em miniemulsão. Esta diferença entre as duas técnicas de polimerização foi justificada em função da baixa concentração de monômero na fase aquosa para ocorrer abstração de hidrogênio para as polimerizações realizadas em miniemulsão. A utilização do persulfato de potássio resultou em uma maior concentração de PVA enxertado nas partículas de polímero para os látices obtidos via polimerização em miniemulsão do VAc/VEOVA-10.