

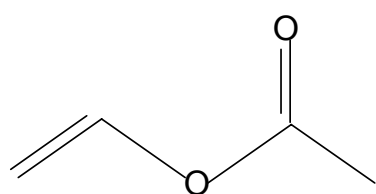
CAPÍTULO 2

2. Materiais e Métodos

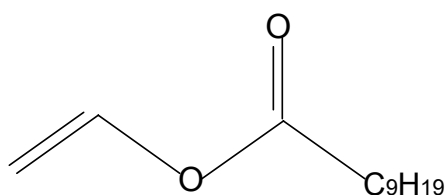
2.1. Reagentes

Os monômeros, acetato de vinila (VAc), neo-nonanoato de vinila (VEOVA-9) e o neo-decanoato de vinila (VEOVA-10) foram obtidos junto a Hexion Química. O acetato de vinila foi purificado utilizando uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 2% (m/v) e destilado sob vácuo a 30°C. Os monômeros VEOVA-9 e VEOVA-10 foram primeiramente misturados com alumina (Al_2O_3) sob agitação (MONTEIRO et al., 2001) e em seguida foram purificados através da passagem dos monômeros por uma coluna de remoção de hidroquinona (HQ) e éter monometil hidroquinona (MEHQ) obtida junto a (Sigma-Aldrich). Após serem purificados, os monômeros foram armazenados em geladeira a -5°C antes de serem utilizados. A figura 2.1 mostra as estruturas e a tabela 2.1 as propriedades físico-químicas dos monômeros utilizados neste trabalho. Nas polimerizações foram utilizados três tipos de iniciadores: persulfato de amônio (APS), com grau de pureza de 99,99 % (Merk S.A.) e dois sistemas redox constituídos por hidroperóxido de tércio butila (TBHP) à 70% (v/v) em água e por peróxido benzoato de tércio butila (TBPB) com pureza de 99,5% juntamente com o formaldeído sulfoxilato de sódio (SFS) com pureza de 99,5%, ambos obtidos junto a Acros Organics. A tabela 2.2 mostra as estruturas e as propriedades físico-químicas dos iniciadores utilizados neste trabalho. Nas reações de polimerização foram utilizados quatro estabilizantes poliméricos (PVA e PVA-VV) sintetizados neste trabalho, possuindo diferentes graus de hidrólise (88%, 94% e 98%). Na síntese dos homopolímeros e dos copolímeros para produção dos estabilizantes poliméricos foi utilizado, sem purificação prévia, um iniciador orgânico, 2,2-azo-bis-isobutironitrila (AIBN) obtido junto a Du Pont, com grau de pureza igual a 99,5%. O co-estabilizante utilizado nas reações de polimerização em miniemulsão foi o hexadecano (HD, >99,0%) foi obtido junto a Sigma-Aldrich. Os reagentes, álcool metílico (MeOH, 99,7%), hidróxido de sódio (>99,0%), acetato de sódio (99,8%), o acetato de metila

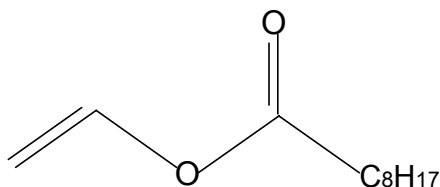
(99,5%) foram obtidos junto a Merk S.A. e utilizados como recebidos. A acetonitrila (AcN, 99,8%) e o dimetil sulfóxido (DMSO, >99,0%) foram obtidos junto à J.T. Baker e utilizados sem purificação prévia. Nas análises de RMN¹H foram utilizados os reagentes clorofórmio deuterado (CDCl₃, 99,96%) e o dimetil sulfóxido deuterado (DMSO-*d*₆, 99.96%) ambos obtidos junto a Sigma-Aldrich. Em todas as reações de polimerização foi utilizada água deionizada com condutividade igual a 1,2 μS cm⁻¹.



Acetato de vinila (VAc)



neo-decanoato de vinila (VEOVA-10)



neo-nonanoato de vinila (VEOVA- 9)

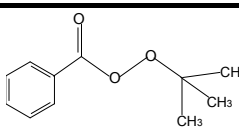
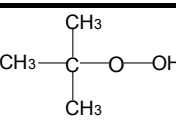
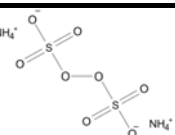
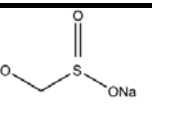
Figura 2.1. Estrutura química dos monômeros utilizados neste trabalho.

Tabela 2.1. Propriedades físico-químicas dos monômeros utilizados neste trabalho (VAc, VEOVA-10, VEOVA-9) e dos seus respectivos homopolímeros.

Monômeros			
Propriedades	VAc	VEOVA-9	VEOVA-10
Massa molar	86,0	184,0	198,0
Densidade/25°C (g cm ⁻³)	0,925 ^{**}	0,887 [*]	0,882 [*]
Ponto de ebulição (°C)	72,8 ^{**}	188,0 [*]	216,0 [*]
Solubilidade em H ₂ O/20°C (g L ⁻¹)	20,0 ^{**}	0,009 [*]	0,007 [*]
Solubilidade em H ₂ O/60°C (%)	4,27 [#]	0,00345 [*]	0,00361 [#]
Polímeros			
Tg (°C)	32,0 ^{&}	70,0 [*]	-3,0 ^{*&}

^{*} Hexion Chem. Inc. Product Data Sheet (2002).
[#] CHAI, et al., (2005)
[&] SCHNEIDER, (2005)
^{**} LINDE, (2003)

Tabela 2.2. Estrutura e propriedades físico-químicas dos iniciadores utilizados neste trabalho.

Propriedades	TBPB	TBHP	APS	SFS
Fórmula				
Massa molar	194,23	90,1	228,20	118,09
Densidade/25°C (g cm ⁻³)	1,034 [#]	0,935 [#]	1,980 [*]	1,750 ^{&}
Solubilidade em H ₂ O/20°C	insolúvel [#]	parcialmente [#] solúvel	solúvel [*]	solúvel ^{&}

peróxido benzoato de tércio butila (TBPB), hidroperóxido de tércio butila (TBHP), persulfato de amônio (APS) e formaldeído sulfoxilato de sódio (SFS)
^{*} Merck S.A. - Ficha de dados de Segurança - 15/08/2007
[#] AcrosOrganics - Ficha de dados de Segurança - 15/01/2010
[&] ASH, (2004)

2.2. Síntese dos precursores poli(acetato de vinila) (PVAc) e do poli(acetato de vinila-co-neodecanoato de vinila) (PVV).

O poli(acetato de vinila) (PVAc) e o poli(acetato de vinila-co-neodecanoato de vinila) (PVV) foram obtidos através da polimerização em solução, utilizando metanol como solvente e como iniciador de polimerização o 2,2-azo-bis-isobutironitrila (AIBN). Na síntese do poli(acetato de vinila) e do poli(acetato de vinila-co-neodecanoato de vinila) as polimerizações foram conduzidas em processo batelada, na temperatura de 64°C, por um período de 5 horas e sob atmosfera de nitrogênio. Foi utilizado um reator encamisado, de vidro com capacidade para 3,0 litros, equipado com um sistema de agitação mecânica, condensador de refluxo, bombas dosadoras de monômero e iniciador e um banho termostático (Haake, C25) para aquecimento do reator (Figura 2.1). A conversão global final foi calculada através da relação entre o teor de sólidos teórico (conversão 100%) e o teor de sólidos real, obtido via análise gravimétrica em estufa a 105°C por duas horas. Os polímeros foram purificados através da precipitação em *n*-hexano e secos em estufa com circulação de ar na temperatura de 40°C, por 48 horas. Os polímeros secos foram dissolvidos em acetona, precipitados novamente em *n*-hexano e secos nas mesmas condições descritas acima. Este procedimento de purificação foi repetido por mais duas vezes (NAKAMAE, et al., 1997 e FUJIWARA, et al., 2002). As formulações e as condições experimentais utilizadas neste estudo estão descritas juntamente com os resultados no Capítulo 3.

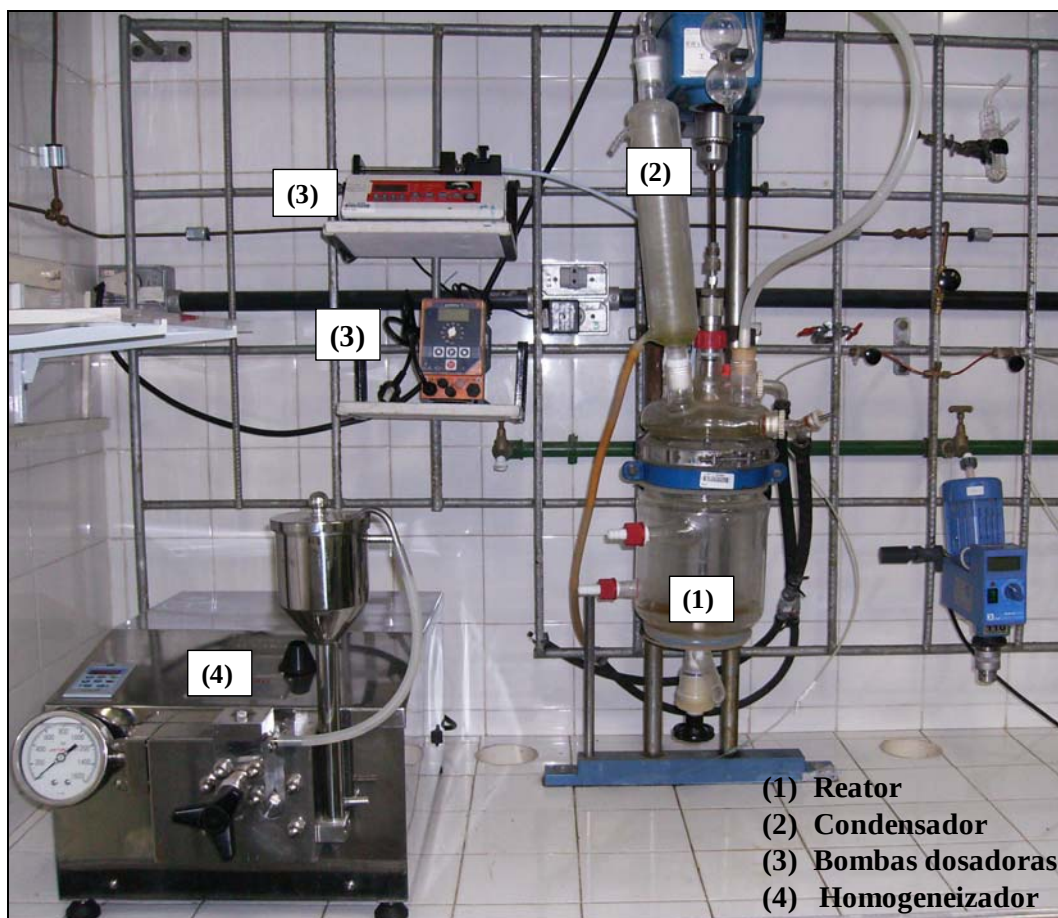


Figura 2.2. Sistema de polimerização utilizado neste trabalho.

2.3. Síntese dos estabilizantes poliméricos poli(álcool vinílico) (PVA) e poli(álcool vinílico-co-neodecanoato de vinila) (PVA-VV).

As reações de hidrólise alcalina foram realizadas de acordo com as metodologias descritas por Moritani e Kajitani (1997), Nakamae et al., (1997), Lyoo et al., (2001) e Jikihara et al., (2006). Os estabilizantes poliméricos poli(álcool vinílico) (PVA) e o poli(álcool vinílico-co-neodecanoato de vinila) (PVA-VV) foram obtidos através da hidrólise alcalina dos precursores PVAc e PVV, utilizando-se a solução de hidróxido de sódio em metanol (MeOH) na concentração de 15% (m/v). A solução de NaOH em metanol a 15% (m/v) foi adicionada lentamente (20 minutos) sobre uma solução de polímero/acetona, utilizando

misturador do tipo sigma (Mikrons, modelo SM-03), formando uma massa (gel), a qual é mantida aquecida por 2 horas na temperatura de 40°C. Em seguida, foi adicionada uma solução contendo uma mistura de acetato de metila e metanol na concentração de 1,0 % (m/v) para neutralizar o excesso de NaOH residual. A completa neutralização do NaOH residual foi verificada utilizando-se uma solução de fenolftaleína a 1% (m/v). Os PVA's e os PVA-VV's obtidos foram lavados duas vezes com água gelada/metanol, secos em estufa com circulação de ar a 40°C e triturados utilizando-se um triturador do tipo rosca/prensa. O volume gasto da solução de MeOH (15%, m/v) para hidrolisar o poli(acetato de vinila) e o poli(acetato de vinila-*co*-neodecanoato de vinila) foi proporcional a massa molar dos polímeros em solução e ao grau de hidrólise desejado. A razão molar entre as unidades de acetato de vinila presentes no polímero em relação à solução de MeOH utilizada variou de 0,06 a 0,15, dependendo do grau de hidrólise desejado.

2.4. Caracterização dos PVA's e dos PVA-VV's

2.4.1. Preparação de soluções aquosas de PVA e PVA-VV

As soluções de PVA's e PVA-VV's (4 % e 10 %, m/v) utilizadas nas caracterizações e nas reações de polimerização foram preparadas através da dissolução dos estabilizantes em água deionizada na temperatura de $85 \pm 0,1^\circ\text{C}$ por um período de 2 horas, utilizando-se o mesmo reator descrito no item 2.2. Após completa dissolução, as soluções foram resfriadas para 25°C, filtradas em malha de náilon, de 200 mesh e caracterizadas. O teor de sólidos foi ajustado com água deionizada para 4,0 e 10,0 %.

2.4.2. Determinação do pH e da viscosidade das soluções de PVA e PVA-VV

O pH das soluções de PVA e PVA-VV a 4 % (m/v) e das emulsões foram medidos em um pH-metro digital da marca Orion, modelo 310, na temperatura de 25°C. A viscosidade das soluções de PVA e PVA-VV a 4% (m/v) e das emulsões foi determinada com o auxílio de um viscosímetro digital Brookfield, modelo DV-E, com fuso 3 e rotação de 50 rpm a 25°C.

2.4.3. Tensão superficial

As análises de tensão superficial das soluções aquosas de PVA e PVA-VV foram realizadas utilizando-se o método de placas, em um tensiômetro da marca Dataphysics, modelo DCAT-11, alocado no Laboratório de Processos Químicos e Tecnologia de Partículas do IPT. As soluções foram preparadas com 24 horas de antecedência, climatizadas e analisadas a $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Todas as análises foram realizadas em triplicata, perfazendo-se um total de 50 pontos para cada análise. Os valores utilizados correspondem a média das três corridas com precisão de $\pm 0,1$ mN/m.

2.4.4. Solubilidade em água

A solubilidade em água dos PVA's e dos PVA-VV's foi avaliada adicionando-se 6,0 g do PVA ou PVA-VV em 94 mL de água deionizada, em um Erlenmayer de 200 mL, acoplado em um condensador de refluxo. O sistema PVA/água foi deixado sob agitação magnética por 60 minutos. A temperatura do banho foi fixada para cada teste em 25, 45, 65 e $85^\circ\text{C} \pm 0,1$. A fração solúvel (sol) e a fração insolúvel (gel) foram separadas por filtração na temperatura de análise, utilizando-se um filtro de aço inoxidável de 200 mesh. A solubilidade dos PVA's e

dos PVA-VV's em água foi determinada através das medidas de análise gravimétrica da fase solúvel e da fase insolúvel (gel) na temperatura de 105°C por 2 horas em estufa com circulação de ar.

2.4.5. Grau de hidrólise (GH)

O grau de hidrólise dos PVA's e dos PVA-VV's obtidos neste trabalho foi determinado através do índice de saponificação, utilizando-se o método de titulação potenciométrica de retorno (JIS K 6726 (1983); MORITANI; OKAYA, 1998; KIM et al., 2003) e através das análises de RMN ^1H . As titulações foram conduzidas sob agitação magnética a 25°C com auxílio de uma bureta automática marca Metrohm, modelo 665. As amostras de polímero foram divididas em 0,5 g e 3,0 g e dissolvidas em 100 mL de água deionizada sob agitação magnética, na temperatura de 85°C, por 1 hora. Em seguida, foi adicionado 25 mL da solução 0,1 mol L⁻¹ de NaOH sob agitação magnética por 2 horas. Na sequência, foram adicionados 25 mL da solução 0,1 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e tituladas lentamente com uma solução 0,1 mol L⁻¹ de NaOH. Provas em branco foram realizadas para determinar a acidez residual (ácido acético) presente nos polímeros (PVA ou PVA-VV). Para efeito de comparação, o índice de saponificação também foi determinado através de análises manuais de titulação, utilizando-se como indicador uma solução de fenolftaleína à 1% m/v (GUERRINI et al., 2006, 2009). Através do índice de saponificação, o grau de hidrólise foi calculado utilizando-se as equações 2.1 e 2.2. Foram realizadas três análises para cada amostra de PVA e PVA-VV, com erro estimado em $\pm 0,3\%$.

$$[AC] = \frac{6,0 \times V_{NaOH} f_{NaOH} M_{NaOH} \times 100}{m_{PVA}} \quad (2.1)$$

$$[OH] = 100 - \left[\frac{44,05 \times AC}{60,05 - (0,42 \times AC)} \right] \quad (2.2)$$

Onde: $[AC]$ é a concentração de ácido acético residual (mol g^{-1}); V_{NaOH} é o volume de NaOH gasto na titulação do PVA ou PVA-VV (L); f_{NaOH} é o fator de correção do NaOH; M_{NaOH} é a concentração do NaOH (mol L^{-1}); m_{PVA} é a massa de PVA ou PVA-VV seco (g); $[OH]$ é a concentração de grupos OH na cadeia do PVA ou PVA-VV (%)

2.4.6. Ressonância magnética nuclear (RMN- H^1)

Os PVA's e os PVA-VV's obtidos neste trabalho foram caracterizados através da técnica de RMN- H^1 com o objetivo de analisar a composição química do precursor PVV, dos estabilizantes poliméricos (PVA's e PVA-VV's) e determinar o grau de hidrólise dos PVA's e dos PVA-VV's. Para solubilizar os copolímeros obtidos em solução (PVAc e PVV) foi utilizado como solvente o clorofórmio deuterado ($CDCl_3$) e para solubilizar os PVA's e os PVA-VV's foi utilizado o di-metilsulfoxido deuterado (DMSO- d_6). As análises foram realizadas em um equipamento da marca Bruker, modelo DRX 300, localizado no "Chimie, Catalyse, Polymères et Procédés-CPE", da Universidade Claude Bernard - Lyon I, conforme o seguinte procedimento: 10-15 mg de polímero purificado e seco sob vácuo ($40^\circ\text{C}/48$ horas), foram adicionadas em um tubo específico para RMN H^1 e diluídas em 0,40 mL de $CDCl_3$ (PVAc) ou DMSO- d_6 (PVA ou PVA-VV) na temperatura de 40°C . A taxa de incorporação do VEOVA-10 na cadeia do copolímero (PVV) foi calculada através da integral da área (A)

dos picos em 1,98 ppm referente aos prótons do grupo CH₃ do acetato de vinila e 0,90 ppm correspondente ao grupo CH₃ do neo-decanoato de vinila. A equação 2.3 foi utilizada para calcular a taxa de incorporação do VEOVA-10 (% molar) na cadeia dos copolímeros (WU et al., 2002). A porcentagem em massa de VEOVA-10 incorporada no copolímero foi calculada utilizando a equação 2.4.

$$[\%VEOVA] = \left[1 - \frac{\frac{A_{1,98}}{3}}{\frac{A_{1,98}}{3} + \frac{A_{0,9}}{9}} \right] \times 100 \quad (2.3)$$

$$[\%massa_{VEOVA}] = \left[\frac{P(\%molarVEOVA)}{P(\%molarVEOVA) + B(\%molarVAc)} \right] \times 100 \quad (2.4)$$

Onde: P é a massa molar do VAc (86,0 g mol⁻¹) e B a massa molar do VEOVA-10 (198,0 g mol⁻¹).

O grau de hidrólise do PVA e do PVA-VV foi calculado através da integral da área dos picos em 1,98 ppm, referente aos prótons do grupo CH₃ do acetato de vinila e as áreas dos picos em aproximadamente 4,5 ppm referente ao próton do carbono ligado a hidroxila do PVA ou do PVA-VV (Equação 2.5).

$$[\%OH] = \left[1 - \frac{\frac{A_{1,98}}{3}}{\frac{A_{1,98}}{3} + \frac{A_{4,5}}{1}} \right] \times 100 \quad (2.5)$$

2.4.7. Massa molecular

A massa molecular viscosimétrica (M_v) dos precursores foi determinada através das medidas de viscosidade das soluções com o auxílio de um viscosímetro capilar do tipo Ubbelohde (número 1). As soluções com diferentes concentrações de polímero/acetona foram preparadas, climatizadas a 25°C por 24 horas e analisadas na mesma temperatura ($25 \pm 0,1^\circ\text{C}$). A massa molecular viscosimétrica média (M_v) das soluções poliméricas foi determinada através das equações de Mark-Houwink-Sakurada (equação 2.6). Para as soluções contendo o homopolímero precursor PVAc em acetona, foram utilizadas as constantes $K = 1,46 \times 10^{-5} \text{ L g}^{-1}$ e $\alpha = 0,72$ (WEN, 1999) e para as soluções contendo o copolímero precursor PVV em acetona foram utilizadas as constantes $K = 7,26 \times 10^{-5} \text{ L g}^{-1}$ e $\alpha = 0,716$ (BALIC, et al., 1997).

$$[\eta] = KM_v^\alpha = M_v = \left(\frac{[\eta]}{K} \right)^{1/\alpha} \quad (2.6)$$

Onde: K e α são as constantes de Mark-Houwink.

2.4.8. Análises de raios-X de alto ângulo (WAXS)

O índice de cristalinidade aparente dos PVA's e dos PVA-VV's na forma de pó foi medido por difração de raios-x utilizando-se um difratômetro Philips X'Pert, alocado no Departamento de Engenharia de Materiais da EEL-USP, com radiação de $\text{CuK}\alpha$ filtrada por Ni, operando a 40 kV e 30mA. Para o cálculo do índice de cristalinidade (X_c) foi realizada a deconvolução dos picos de difração das regiões cristalina e amorfa através das áreas dos picos

por meio da aproximação Gaussiana. A cristalinidade foi obtida pela relação entre a somatória das áreas dos picos cristalinos (A_c) sobre a somatória das áreas dos picos cristalinos e amorfos (A_A) (Equação 2.7).

$$X_c = \left(\frac{A_c}{A_c + A_A} \right) \times 100 \quad (2.7)$$

2.4.9. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de fusão cristalina (T_m), a entalpia de fusão da fração cristalina (ΔH_f) e o índice de cristalinidade dos PVA's e dos PVA-VV's, na forma de pó, foram obtidos utilizando-se a técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC). Foi utilizado um equipamento da marca Mettler Toledo, modelo DSC 2010, alocado no Laboratório de Processos Químicos e Tecnologia de Partículas do IPT e calibrado com índio, de pureza igual a 99,99%. Os polímeros após serem purificados, secos sob vácuo (40°C, 48 horas) foram pesados (8,0 - 9,0 mg) em cadinhos de alumínio e analisados na temperatura de 25 a 250°C, com taxa de aquecimento de 5,0°C min⁻¹ e atmosfera de nitrogênio. A variação da entalpia de fusão (ΔH_f^0) para um PVA 100 % cristalino, obtido na literatura, para calcular a porcentagem de cristalinidade foi de 159,0 J g⁻¹ (van KREVELEN, 1990) e para o PVA-VV foi 157,0 J g⁻¹ (WARSON, 1968). O índice de cristalinidade (X_c) foi calculado utilizando a equação 2.8.

$$X_c = \left(\frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \right) \times 100 \quad (2.8)$$

Onde: ΔH_f^0 é a variação teórica da entalpia de fusão para o PVA e o PVA-VV com 100% de cristalinidade e ΔH_f é a entalpia de fusão da fração cristalina.

2.5. Polimerizações

As reações de polimerização em emulsão e em miniemulsão foram realizadas em dois reatores de vidro, encamisados (tampa e jaqueta), com capacidade para 3,0 litros (Figura 2.2) e 0,3 litros, equipados com um sistema de agitação mecânica, condensadores de refluxo e bombas dosadoras de monômero e iniciador. O aquecimento dos reatores foi realizado com o auxílio de um banho termostático, marca Haake, modelo C25. Para maior controle da polimerização e evitar perda de monômero, as polimerizações em emulsão e em miniemulsão foram conduzidas em sistema fechado com circulação de água a 2°C na tampa do reator e no condensador de refluxo. Para este sistema de polimerização foi utilizado um agitador mecânico tipo âncora trabalhando com velocidade de 150 rpm. As polimerizações em emulsão e em miniemulsão foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio apenas no início do processo, pelo fato de trabalhar com o sistema fechado.

2.5.1. Polimerização em emulsão do VAc/VEOVA-9

Para efeito de comparação, a técnica de polimerização em emulsão foi utilizada para verificar a influência do grau de hidrólise dos estabilizantes poliméricos e a presença dos grupos hidrofóbicos na cadeia do PVA-VV nas copolimerizações do VAc com o VEOVA-9.

As polimerizações foram conduzidas em processo batelada, utilizando-se o mesmo reator descrito no item 2.4, nas temperaturas de 55 e 70°C e por um período de 3,5 e 4,0 horas. A pré-emulsão, foi preparada através da mistura dos monômeros (VAc/VEOVA-9) com os estabilizantes poliméricos (PVA ou PVA-VV), água e o acetato de sódio, sob agitação mecânica de 300 rpm por 10 minutos. A mistura foi mantida sob agitação em banho de gelo para evitar a evaporação dos monômeros. A pré-emulsão formada foi transferida para o reator pre-degazeificado com nitrogênio, na temperatura da reação (55 ou 70°C). Após 5 minutos de estabilização da temperatura e degazeificação do meio reacional, a solução de iniciador pré-degazeificado foi adicionada ao meio reacional para o início das polimerizações. As amostras foram coletadas ($\cong$ 20 g) em frascos previamente pesados contendo hidroquinona e imediatamente colocadas em banho de gelo para o término total da reação. As formulações e as condições experimentais utilizadas neste estudo estão descritas nos Capítulos 4 e 5.

2.5.2. Polimerização em miniemulsão do VAc/VEOVA-9

As polimerizações em miniemulsão foram conduzidas em reatores encamisados de vidro, conforme descritos no item 2.4, trabalhando em processo batelada e em semi-contínuo. As miniemulsões foram preparadas em quatro etapas:

Na primeira etapa, a fase aquosa foi preparada através da mistura da solução de PVA ou PVA-VV (10% de sólidos) com água deionizada, acetato de sódio e em algumas polimerizações com o lauril sulfato de sódio (SLS). Na segunda etapa, a fase orgânica foi preparada separadamente, misturando o co-estabilizante (HD) com os monômeros VAc e VEOVA- 9 em um recipiente fechado e imerso em banho de gelo. Na terceira etapa, a pré-emulsão foi preparada em um recipiente fechado e imerso em banho de gelo, adicionando lentamente a fase orgânica sob fase aquosa, com velocidade de agitação de 300 rpm, por um

período de 10 minutos. Na quarta etapa, a pré-emulsão formada, foi transferida para um homogeneizador de alta pressão (Art Peças, modelo Aplab-10) e a pressão manométrica foi ajustada para 1000 bar durante a homogeneização. O número de ciclos (passagem da pré-emulsão pelo homogeneizador) variou de 5 a 15 ciclos, dependendo do estudo realizado. Durante a homogeneização, o reservatório do homogeneizador (copo coletor) foi resfriado com água a 2°C na camisa para evitar a polimerização via iniciação térmica devido à liberação de calor provocada durante a homogeneização. Entre cada ciclo de homogeneização a miniemulsão foi coletada em um frasco fechado e imerso em banho de gelo. A figura 2.3 mostra as etapas envolvidas na preparação das miniemulsões.

Neste trabalho também foi utilizado um homogeneizador de alta pressão da APV, modelo Lab-60 TBS, alocado no LCPP/CPE/CNRS, em Lyon/França, trabalhando com pressão manométrica ajustada para 450 bar na primeira e na segunda válvula. Foram utilizados 15 ciclos de homogeneização e o mesmo procedimento de preparação das miniemulsões descrito acima. Durante a homogeneização, o reservatório do homogeneizador (copo coletor) não foi resfriado com água a 2°C na camisa porque o homogeneizador Lab-60 TBS não possui copo coletor encamisado. Entre cada ciclo de homogeneização a miniemulsão foi coletada em um frasco fechado e imerso em banho de gelo. A figura 2.3 mostra as etapas envolvidas na preparação das miniemulsões.

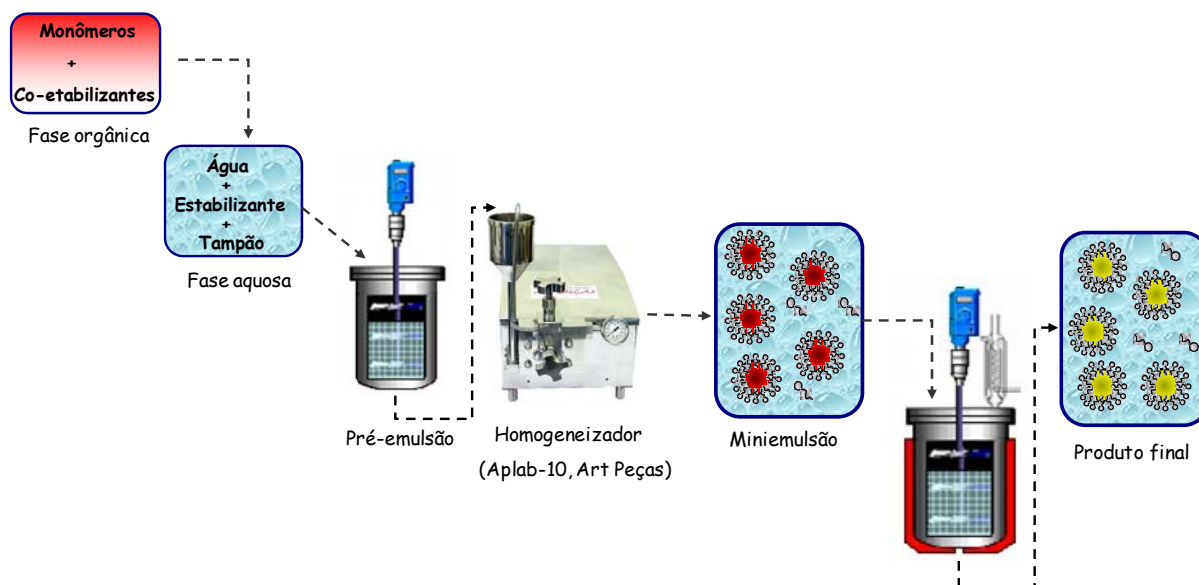


Figura 2.3. Esquema ilustrativo do processo utilizado na preparação das miniemulsões e dos látices.

As reações de copolimerização em miniemulsão foram conduzidas em processo batelada e em semi-contínuo, na temperatura de 55 e 70°C, por um período de 3,5 e 4,0 horas. Para as copolimerizações conduzidas em processo batelada, as miniemulsões obtidas após homogeneização, foram imediatamente transferidas para o reator pré-aquecido e inertizado com nitrogênio. Após 5 minutos de estabilização da temperatura do meio reacional e passagem de nitrogênio no interior do reator, a solução de iniciador degazeificada foi adicionada no reator dando início às copolimerizações. Para as copolimerizações conduzidas em processo semi-contínuo, as miniemulsões foram adicionadas no reator através de uma bomba dosadora da marca ProMinent[®], modelo Gamma G/4b, com vazão controlada de 5,0 g min⁻¹. Os iniciadores foram adicionados no reator através de uma bomba dosadora do tipo seringa, da marca Genie Kent, modelo YA-12, com vazão controlada de 0,12 mL min⁻¹. As amostras foram coletadas ($\approx$ 20g) em frascos pré-pesados com hidroquinona e imediatamente colocadas em banho de gelo para o término total da reação. As formulações e as condições experimentais utilizadas nos estudos estão descritas juntamente com os resultados.

2.6. Caracterização das miniemulsões e dos látices

2.6.1. Caracterização das miniemulsões

2.6.1.1. Análise do diâmetro médio das gotas

O diâmetro médio das gotas foi determinado através das técnicas de espalhamento de luz (LS) e espalhamento dinâmico de luz (DLS), utilizando-se respectivamente os equipamentos Zetasizer 1000 (Malvern) e Coulter LS 230 (Beckman). Para as análises realizadas no equipamento Zetasizer 1000 (Malvern), as miniemulsões imediatamente após a homogeneização, foram diluídas em uma cubeta de quartzo, na proporção de 50:1 (v/v) com uma solução saturada contendo monômero, água deionizada e PVA ou PVA-VV na concentração de 0,1% m/v (WANG; SCHORK, 1994). Para as análises realizadas no equipamento Coulter LS 230 (Beckman), uma alíquota de aproximadamente 3mL da miniemulsão imediatamente após a homogeneização foi adicionada diretamente no equipamento (Coulter LS 230) contendo a solução saturada. O diâmetro das gotas foi calculado, utilizando o modelo de Fraunhofer. Todas as análises do diâmetro das gotas foram realizadas em duplicata.

2.6.1.2. Estabilidade das miniemulsões

A estabilidade das miniemulsões foi determinada através das análises do diâmetro médio das gotas após 12, 24 e 48 horas de preparação (estocagem), utilizando o mesmo procedimento e as técnicas de espalhamento luz e espalhamento dinâmico de luz, descritos no item (2.5.1.1). A estabilidade das miniemulsões também foi verificada através das análises de turbidimetria dinâmica de varredura, utilizando um equipamento da Formulaction, modelo

LAB^{Expert}, alocado no Laboratório de Processos Químicos e Tecnologia de Partículas do IPT. As miniemulsões imediatamente após a etapa de homogeneização foram colocadas em uma célula cilíndrica, de vidro, com 1,6 cm de diâmetro e 12,5 cm de comprimento. As análises foram conduzidas com comprimento de onda de 850 nm, na temperatura de 25°C e por um período de 24 horas. A luz retro-espalhada foi medida com ângulo de 135° a cada hora de análise.

2.6.2. Caracterização dos látices

2.6.2.1. Determinação do teor de sólidos e da conversão global

Amostras foram retiradas periodicamente do reator em frascos contendo aproximadamente 0,03g de hidroquinona, pesadas e colocadas em banho de gelo para o término total da reação. Uma alíquota (aproximadamente 1 g) de cada amostra foi pesada em suportes de alumínio e secas em estufa com circulação de ar por a secas a 105°C por 2 horas. As análises do teor de sólidos foram realizadas em triplicata e a media foi utilizada para calcular a conversão global das reações de polimerização em emulsão e em miniemulsão, utilizando a equação 2.9.

$$X_g(t) = \frac{(TS_t - TS_{i(t=0)})}{(TS_{Tf} - TS_{i(t=0)})} \quad (2.9)$$

Onde: TS_t é o teor de sólidos no instante t ; $TS_{i(t=0)}$ é o teor de sólidos no início da reação (conversão de 0%) e TS_{Tf} é o teor de sólidos teórico no final da reação (conversão de 100%).

Para o cálculo da conversão global instantânea X_{gi} em processo semi-contínuo foi utilizada a equação 2.10, que leva em consideração a massa dos reagentes adicionados durante a reação.

$$X_{gi}(t) = \frac{(TS_{(t)} \times ME_{(t)}) - MS_{(t)}}{MM_{(t)}} \quad (2.10)$$

Onde: $TS_{(t)}$ é o teor de sólidos no instante t ; $ME_{(t)}$ é a massa total no reator no instante t ; $MS_{(t)}$ é a massa de sólidos (tampão, iniciador, PVA ou PVA-VV e hidroquinona) adicionados até o instante t e $MM_{(t)}$ é a massa total dos monômeros adicionados até o instante t .

2.6.2.2. Diâmetro médio das partículas, $\overline{D}_p$ e distribuição de tamanhos de partículas (DTP)

O diâmetro médio e a distribuição de tamanhos de partículas em função do tempo de polimerização foram determinados através das técnicas de espalhamento de luz (LS) e espalhamento dinâmico de luz (DLS), utilizando-se os mesmos equipamentos descritos no item 2.5.1.1. Para as análises realizadas no equipamento Zetasizer 1000 (Malvern), os látices foram diluídos em uma solução saturada contendo monômero, água deionizada e PVA ou PVA-VV até a primeira hora de reação. Após a primeira hora de reação, as análises foram realizadas com os látices diluídos em água deionizada. Para as análises conduzidas no equipamento Coulter LS 230 (Beckman), uma alíquota de aproximadamente 1,0 mL da emulsão foi adicionada diretamente no equipamento contendo a solução saturada. O diâmetro médio das partículas para os látices obtidos no final das polimerizações também foi analisado através da técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS), utilizando-se o equipamento

Malvern, modelo 4700, com ângulos de 45, 90 e 130°, alocado no LCPP/CPE/CNRS, em Lyon/França.

2.6.2.3. Número total de gotas, N_g e de partículas, N_p

O cálculo do número total de gotas e de partículas por litro de emulsão foi feito através da combinação das equações 2.11 - 2.14 que relacionam a conversão global, o diâmetro médio das partículas em função do tempo de polimerização, a densidade dos monômeros, do polímero formado no instante t , do co-estabilizante e dos estabilizantes poliméricos (ROMIO, 2007; BERNARDY, 2009). O número de partículas em um instante qualquer da polimerização é definido como:

$$Np_i = \frac{\left(\frac{V_{Pol.}}{V_{Part.}} \right)}{V_{Em.reator}} \quad (2.11)$$

Onde: V_{Pol} é o volume total de polímero formado no instante t (m^3); V_{Part} é o volume de uma partícula no instante t (m^3) e $V_{Em.reator}$ é o volume de emulsão no reator (L).

$$V_{Part} = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2} \right)^3 \longrightarrow V_{Part}(t) = \frac{\pi}{6} D_{Pi}^3 \quad (2.12)$$

$$V_{Pol.}(t) = \frac{(1-0,01X)m_m}{\rho_m} + \frac{(0,01Xm_m)}{\rho_P} + \frac{m_{PVA}}{\rho_{PVA}} + \frac{m_{HD}}{\rho_{HD}} \quad (2.13)$$

$$Np_i(t) = \left[\frac{(1-0,01X)m_m}{\rho_m} + \frac{(0,01Xm_m)}{\rho_P} + \frac{m_{PVA}}{\rho_{PVA}} + \frac{m_{HD}}{\rho_{HD}} \right] \left(\frac{1,91 \times 10^{21}}{Dp_i^3 V} \right) \quad (2.14)$$

Onde: m_m , m_{PVA} , m_{HD} são as massas de monômero, PVA ou PVA-VV e co-estabilizante respectivamente (g) e ρ_m , ρ_P , ρ_{PVA} , ρ_{HD} são as densidades do monômero, do polímero, do PVA ou PVA-VV e do co-estabilizante (g m^{-3}) e X é a conversão global no instante t e Dp_i é o diâmetro das gotas e ou partículas (nm).

2.6.2.4. Determinação do teor de coágulos

O teor de coágulos formados durante as polimerizações foi determinado através da diluição de 100 g do látex final em aproximadamente 500 mL de água deionizada. Após completa diluição, os látices foram filtrados com auxílio de uma peneira de aço, de 200 mesh, previamente pesada e seca em estufa com circulação de ar, na temperatura de 105° C por 2 horas. Após a secagem, a peneira foi pesada e o teor de coágulos determinado de acordo com a equação 2.15.

$$CC = \frac{(mf - mi)}{ml} \times 10^6 \quad (2.15)$$

Onde: CC é a concentração de coágulo formado durante a polimerização (ppm); mi é a massa do filtro antes da filtração (g); mf é a massa do filtro seco em estufa após filtração (g) e ml é a massa de látex pesada (g).

2.6.2.5. Estabilidade dos látices

A estabilidade dos látices em função do tempo de estocagem, na temperatura de 25°C foi determinada através das análises de viscosidade, utilizando-se um viscosímetro digital Brookfield, modelo DV-E, com fuso 4 e rotação de 50 rpm a 25°C.

2.6.2.6. Análise da morfologia das partículas

2.6.2.6.1. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram realizadas utilizando-se um equipamento da marca Philips, modelo CM 120, alocado no Centro Tecnológico de Microestruturas (CTμ), da Universidade Claude Bernard, Lyon I, em Lyon, na França. As análises foram feitas com uma voltagem de 80 kV. As amostras foram preparadas de acordo com a seguinte metodologia: sobre as grades suporte de cobre, recobertas com colódio (Formvar[®]), foi adicionada uma gota do látex diluído, e deixado secar a temperatura ambiente por 12 horas. As amostras secas foram recobertas com uma fina camada de carbono e analisadas. Para cada amostra, foram fotografadas quatro diferentes regiões com ampliações de 80000 vezes.

2.6.2.6.2. Microscopia eletrônica de varredura com baixa voltagem (MEV-FEG)

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) foram realizadas no Laboratório de Microscopia, do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, utilizando o microscópio da marca Philips, modelo XL30 FEG e trabalhando na voltagem de

10,0 kV. As amostras de látex foram diluídas com água deionizada (1 parte de látex para 3 partes de água), depositada uma gota do látex diluído diretamente sobre o porta amostra e deixado secar a temperatura ambiente por 12 horas. Em seguida, as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro e analisadas. Para cada amostra, foram fotografadas diferentes regiões, com ampliações de 4000 vezes.

2.6.2.7. Distribuição dos estabilizantes poliméricos (PVA e PVA-VV) nos látices

A distribuição dos estabilizantes poliméricos (PVA e PVVA) nas diferentes fases do látex (enxertado/adsorvido nas partículas de polímero ou livre na fase aquosa) foi determinada pelo método de solubilização seletiva (EGRET et.al., 2001; KIM et. al., 2003, 2004a,b; CARRÀ et. al., 2005, BOHÓRQUEZ; ASUA, 2008b) (Figura 2.4).

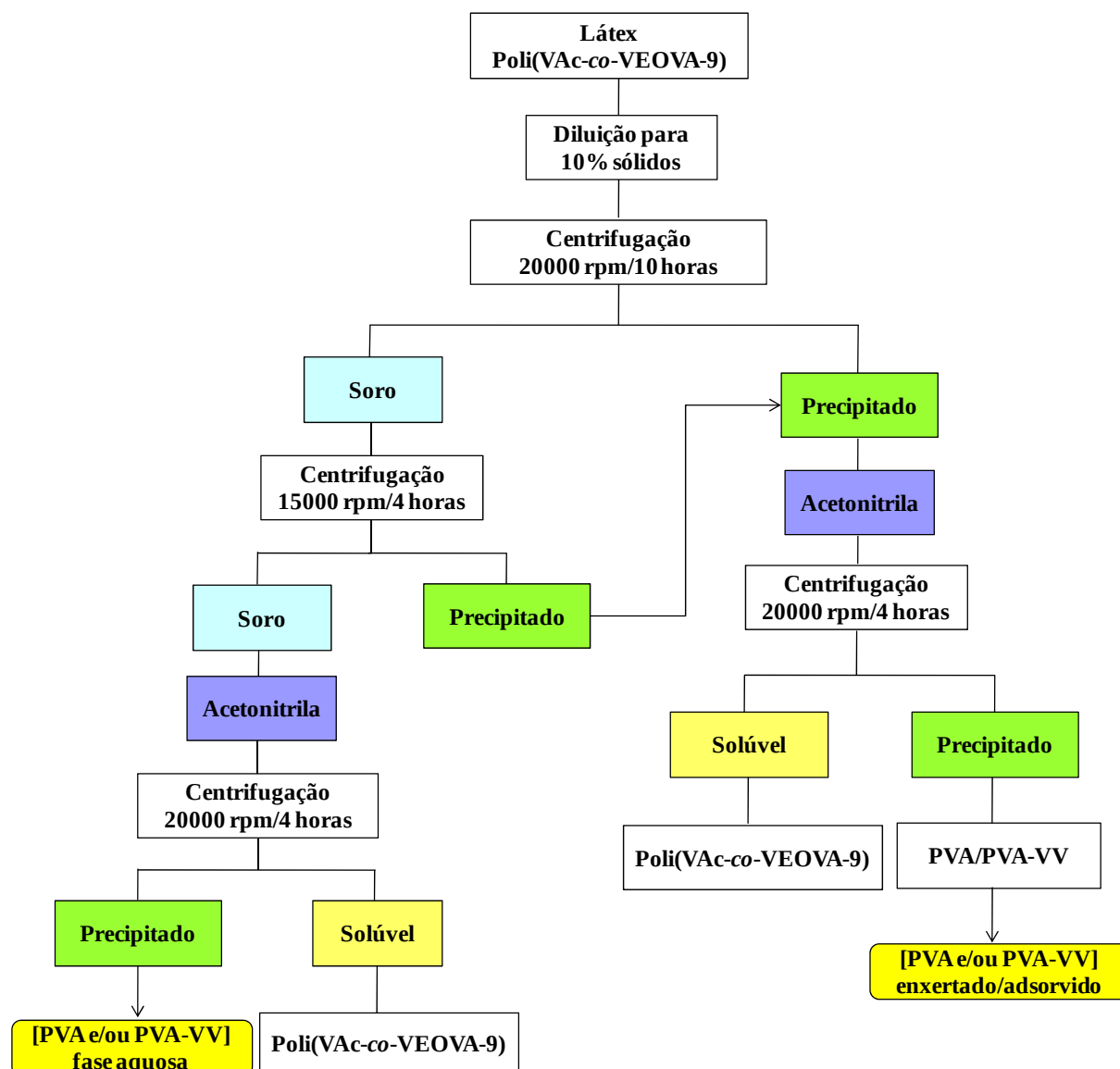


Figura 2.4. Fluxograma ilustrativo da metodologia utilizada para determinar a concentração de PVA e/ou PVA-VV entre a fase aquosa e a superfície das partículas de polímero (enxertado/adsorvido)

2.6.2.7.1. Concentração de PVA ou PVA-VV na fase aquosa

Para determinar a concentração de PVA ou PVA-VV na fase aquosa, uma alíquota de 40 g do látex final foi pesada, diluída com água deionizada para 10% de sólidos, agitado por 30 minutos em banho de gelo, centrifugado a 20000 rpm por 10 horas na temperatura de 4°C (Figura 2.5a) utilizando-se uma centrífuga da marca Beckman, modelo 64-R. Para garantir a

completa precipitação das partículas de látex, o sobrenadante foi recolhido e centrifugado novamente a 15000 rpm, por mais 4 horas na temperatura de 4°C (Figura 2.5). O sobrenadante foi separado e misturado com acetonitrila (ACN) na proporção de 1:1 m/m, agitado por 24 horas e centrifugado novamente a 20000 rpm por 4 horas. Em seguida, o precipitado foi recolhido e a concentração de PVA ou PVA-VV na fase aquosa foi obtida via análise gravimétrica.

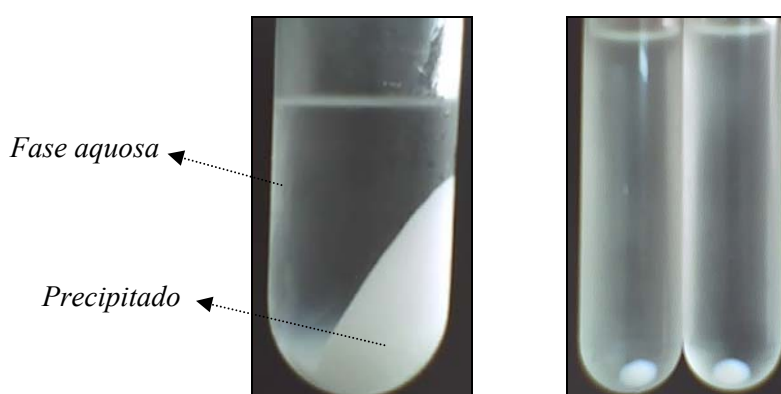


Figura 2.5. Precipitado obtido após centrifugação dos látexes.

2.6.2.7.2. Concentração de PVA ou PVA-VV enxertado/adsorvido nas partículas de látex

Após a etapa de centrifugação, o precipitado (Figura 2.5) foi recolhido, lavado com água deionizada, seco em estufa a vácuo a 40°C e colocado para solubilizar sob agitação magnética com acetonitrila por 48 horas. A acetonitrila tem a função de solubilizar o poli(acetato de vinila-*co*-neononanoato de vinila). A mistura de acetonitrila/polímero foi centrifugada por 4 horas a 20000 rpm na temperatura de 4°C para separar o copolímero que solubilizou do PVA ou PVA-VV que não solubilizou. Após centrifugação, o precipitado foi retirado e uma nova quantidade de acetonitrila foi adicionada sob agitação magnética por 48 horas e centrifugada. Este procedimento foi realizado três vezes para garantir a completa solubilização e remoção do poli(acetato de vinila-*co*-neononanoato de vinila). O precipitado

contendo PVA ou PVA-VV (enxertado/adsorvido) foi seco em estufa com circulação de ar, a 40°C, por 48 horas, pesado e quantificado. A concentração total de PVA ou PVA-VV no látex foi confirmado, através do balanço de massa descrito pela equação 2.16.

$$[\text{PVA}]_{\text{Formulação}} = [\text{PVA}]_{\text{Enxertado/adsorvido}} + [\text{PVA}]_{\text{Fase aquosa}} \quad (2.16)$$

Onde: $[\text{PVA}]_{\text{Formulação}}$ é a concentração de PVA ou PVA-VV adicionado no reator, $[\text{PVA}]_{\text{enxertado/adsorvido}}$ é a concentração de PVA ou PVA-VV enxertado/adsorvido na superfície das partículas de látex e $[\text{PVA}]_{\text{fase aquosa}}$ é a concentração de PVA ou PVA-VV livre na fase aquosa.