

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

LUCIENE DE CAMARGO LIMA

**Efeito de tensoativos livres de alquilfenóis no comportamento coloidal de
dispersões acrílicas**

Versão Corrigida

São Paulo
2022

LUCIENE DE CAMARGO LIMA

**Efeito de tensoativos livres de alquilfenóis no comportamento coloidal de
dispersões acrílicas**

Versão Corrigida

Dissertação apresentada ao Instituto
de Química da Universidade de São
Paulo para obtenção do Título de
Mestra em Ciências.

Programa de Química

Orientadora: Profa. Dra. Denise
Freitas Siqueira Petri

São Paulo

2022

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

L732e Lima, Luciene de Camargo
 Efeito de tensoativos livres de alquilfenóis no
comportamento coloidal de dispersões acrílicas /
Luciene de Camargo Lima. - São Paulo, 2022.
105 p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da
Universidade de São Paulo. Departamento de Química
Fundamental.

Orientador: Petri, Denise Freitas Siqueira

1. Dispersão acrílica. 2. Polimerização em
emulsão. 3. Estabilidade coloidal. 4. Tensoativos.
I. T. II. Petri, Denise Freitas Siqueira,
orientador.

Nome: LIMA, Luciene de Camargo

Título: Efeito de tensoativos livres de alquilfenóis no comportamento coloidal de dispersões acrílicas

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Ciências.

Aprovada em: ____/____/____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais, Neusa e Nabor, pelo apoio e incentivo em toda sua simplicidade e dificuldades. À minha irmã, Cibele, que sempre foi exemplo nesta jornada que é a vida, que me aconselhou, apresentou a possibilidade de fazer o curso técnico, ser cientista e educadora e tentar deixar o mundo um pouquinho melhor. Vocês são essenciais em minha vida! Sem vocês, certamente não estaria concluindo esta etapa tampouco seria quem eu sou.

Agradeço aos meus amigos e amigas de antes, durante e após graduação. Obrigada pelas conversas, incentivo, conselhos, risadas, desabafos e motivação. Em especial, Cris, Jorge, Nicole, Luiza, Tais, Vitor, Marcelo, Jake, Mari e Renata. Presentes que a vida me trouxe!

Sou imensamente grata à Profa. Denise F. S. Petri pela orientação, pelo aprendizado, compreensão, apoio, paciência e pelas portas-abertas.

A todas e todos do Lab. Macromoléculas, do IQ – USP, pelo suporte e companheirismo, em especial, Stephanie, Laíse, Georgia, Bruno e Alex.

Glaucia, Dabe, Marcela, Michele, Rafael e Sabrina, amigos que o trabalho fez cruzar o meu caminho, agradeço por todas as conversas, incentivos, caronas, momentos de devaneios técnicos e por sonharem comigo. Zrinka e Célia agradeço a confiança e oportunidade de conciliar o programa de pós-graduação com o emprego. Juliane, muito obrigada por compartilhar um pouco de sua trajetória, me incentivando nessa reta final.

Aos meus novos e antigos amigos do Caminho da Lua, que tem sido um suporte imensurável de força e amor desde nosso reencontro, em especial ao Flávio e à Ana.

E, por fim, porém não menos importante, ao meu companheiro de vidas, Felipe, por todo o carinho, o amor, a atenção, cuidado, incentivo e paciência. Sem você, meu amor, as dificuldades que se apresentaram ao longo deste período teriam sido intransponíveis – nada como comemorar doze anos finalizando esta etapa, não é mesmo?

Abençoados sejam!

Book! And cleverness!

There are more important things – friendship and bravery!

Hermione Granger – Harry Potter and the Philosopher's Stone (ROWLING, 1997)

Resumo

Lima, L. C. **Efeito de tensoativos livres de alquilfenóis no comportamento coloidal de dispersões acrílicas**, 2022. 105p Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade de São Paulo

Dispersões acrílicas, também conhecidas como látex, são amplamente utilizadas em diferentes segmentos industriais, como nas indústrias de adesivos e tintas. O processo de obtenção das dispersões acrílicas ocorre via polimerização em emulsão, rota que industrialmente emprega três princípios (i) o meio reacional é aquoso; (ii) os monômeros pouco solúveis em água são emulsionados por tensoativos aniônicos e não-iônicos e (iii) o iniciador utilizado é solúvel em água. Os tensoativos não-iônicos alquilfenol polietoxiladas (APEO) são amplamente utilizados devido seu baixo custo e alta eficiência. Contudo, a toxicidade dos APEOs, motivaram a procura de tensoativos não-iônicos livres de APEO.

O presente trabalho avaliou a estabilidade coloidal de dispersões de látex polimérico nas composições monomérica (m/m) estireno:acrilato de n-butila 50:50 e 30:70 e metacrilato de metila: acrilato de n-butila 30:70, sintetizados via polimerização em emulsão, na presença de dodecil sulfato de sódio (SDS) e um tensoativo não-iônico livre de alquilfenol etoxilado (APEO-free).

Para comparação, as mesmas sínteses foram realizadas com SDS e nonil fenol etoxilado, combinação padrão geralmente utilizada na indústria de tintas, uma das principais consumidoras desta tecnologia. O efeito do tipo de tensoativo na estabilidade coloidal das dispersões acrílicas foi avaliado por medições de potencial zeta, espalhamento de luz dinâmica, e medidas de transmitância ao longo do tempo. A energia superficial e morfologia dos filmes formados a partir das dispersões poliméricas foram avaliadas por medidas de ângulo de contato e microscopia ótica, respectivamente.

Os resultados obtidos indicaram que a combinação do SDS com tensoativo não-iônico desempenhou papel fundamental na estabilização das dispersões coloidais, principalmente quando houve aumento da força iônica do meio, apesar do fraco efeito nos valores médios de raio hidrodinâmico e de potencial zeta. Estas observações indicaram que as moléculas de tensoativos formaram micelas mistas, resultando na minimização da repulsão entre as cabeças polares dos tensoativos aniônicos. Neste tipo de estrutura, as moléculas de tensoativos aniônicos e não-

iônicos ficam intercaladas, diminuindo a repulsão elétrica e promovendo estabilização por repulsão estérica e interações intermoleculares.

Com relação aos filmes formados a partir das diferentes dispersões poliméricas obtidas, tensoativos com diferentes cadeias apolares e com grau de etoxilação variados afetaram as propriedades dos filmes poliméricos secos, uma vez que ocorre a migração da cadeia apolar dos tensoativos para interface ar/polímero, diminuindo a energia livre de superfície e influenciando nas propriedades dos filmes, como sua aderência ao substrato e hidrofobicidade. As microscopias óticas indicaram que o processo de coalescência durante a formação do filme levou a diferentes estruturas. A determinação da temperatura de transição vítrea mostrou que ocorreu a copolimerização, concomitante com homopolimerização.

Os resultados deste trabalho demonstraram que é possível substituir o tensoativo APEO por opções APEO-free sem que haja o comprometimento de estabilidade do látex formado e gerando filmes adequados para o desenvolvimento de tintas. Os dados obtidos também contribuíram com a teoria de micelas mistas, com participação efetiva do tensoativo não-iônico na estabilização do sistema, agindo não meramente como coadjuvante. A avaliação de estabilidade coloidal foi fundamental para a compreensão deste processo.

Palavras-chaves: Dispersão acrílica; polimerização em emulsão; estabilidade coloidal; tensoativos APEO-free.

Abstract

Lima, L. C. **Effect of alkylphenol ethoxylated non-ionic surfactants free on the colloidal behavior of acrylic dispersions**, 2022. 105p Master Thesis – Graduate Program in Chemistry, Instituto de Química, Universidade de São Paulo.

Acrylic dispersion, also known as latex particles, are largely applied in several industrial segments, such as adhesives and paint industry. The production process of acrylic dispersion occurs by emulsion polymerization, route that industrially works with three basic principles (i) aqueous reaction environmental; (ii) monomers slightly soluble in water are stabilized using anionic and non-ionic surfactants and (iii) initiator managed is soluble in water. Alkylphenol ethoxylated non-ionic surfactant (APEO) was often used in industrial synthesis of acrylic latex dispersions due to its low cost and high performance. However, the toxicity of APEO motivated the search for alkylphenol ethoxylated non-ionic surfactants free (APEO-free).

The present work evaluated the effect of three commercial APEO-free surfactants on the colloidal behaviour of latex particles composed of styrene (50%): n-butyl acrylate (50%), styrene (30%): n-butyl acrylate (70%) or methyl methacrylate (30%): n-butyl acrylate (70%). All latex particles were synthesized by emulsion polymerization using sodium persulfate as initiator, sodium dodecyl sulfate (SDS) as anionic surfactant and alkylphenol ethoxylated non-ionic surfactants free (APEO-free).

To comparison, syntheses were made with SDS and nonylphenol ethoxylated and they were used as standard to each monomeric composition. The effect of the type of surfactant on the colloidal stability of acrylic dispersions was evaluated by ζ -potential measurements, dynamic light scattering (DLS) and phase separation analyser LUMiReader. The free surface energy and morphology of the polymeric films formed from acrylic dispersions were evaluated by contact angle and optical microscopy, respectively.

The results indicated that the presence of non-ionic surfactant plays a key role in the colloidal stability, mainly when the medium ionic strength was increased, despite no substantial influence on the hydrodynamic radius and zeta-potential values of the colloidal particles. These observations indicated that the surfactant molecules formed mixed micelles, resulting in the mitigation of the repulsions between the polar head of the anionic surfactants. In this type of structure, the anionic and non-ionic surfactants

molecules intersperse between them, decreasing the electric repulsion and promoting stability by steric repulsion and intermolecular interactions.

In addition, it was observed that the different chain of surfactant affected the properties of films prepared by drying the acrylic dispersions, namely, the surface free energy and morphology. The glass transition temperature determination showed that copolymerization and homopolymerization occurs concomitantly. The present study demonstrated that it is possible to replace APEO surfactant by others APEO-free without affecting the colloidal stability of acrylic latex dispersions. The obtained results also contribute to the theory of mixed micelles joined the effective participation of the non-ionic surfactant in the stabilization, not only supporting the system. The evaluation of colloidal stability was fundamental to the comprehension of this process.

Keywords: Acrylic latex dispersion; emulsion polymerization; colloidal stability; non-ionic surfactant

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação dos tipos mais comuns de cadeias poliméricas	2
Figura 2 – Representação esquemática do modelo de dupla camada elétrica	7
Figura 3 – Variação da energia potencial total (φ) em função da distância interpartículas (S_o)	9
Figura 4 – Representação da evolução de sistema coloidal estável para sistemas instáveis através dos processos de flotação (densidade da fase dispersa é menor que da fase contínua), sedimentação (densidade da fase dispersa é maior que da fase contínua), floculação e coalescência (densidade da fase dispersa é semelhante à da fase contínua)	10
Figura 5 – Representação esquemática da cauda apolar (hidrofóbica) e cabeça polar (hidrofílica) de tensoativos	11
Figura 6 – Empacotamento de tensoativos em estruturas auto associadas	13
Figura 7 – Representação esquemática de micela mista com tensoativo aniônico e não-iônico	14
Figura 8 – Mecanismo simplificado de reação entre o inibidor MeHQ, O_2 e o radical.....	18
Figura 9 – Mecanismo simplificado das etapas envolvidas na reação de polimerização em cadeia, cujas etapas básicas são iniciação, propagação e terminação.....	19
Figura 10 – Esquema da taxa de polimerização por emulsão, em função do tempo, onde M, R^* e P são, respectivamente, monômeros, iniciador na forma de radical e polímero	21
Figura 11 – Estrutura geral das classes dos tensoativos não-iônicos utilizados nos experimentos	24
Figura 12 – Aparato utilizado para síntese das dispersões poliméricas em laboratório	25
Figura 13 – Representações de micelas mistas para os tensoativos utilizados neste trabalho	32
Figura 14 – Gráfico de estabilidade avaliado pelo LumReader das dispersões estireno acrílicas puras do conjunto C _{50:50} , 600nm, de 25°C a 30°C, por 35min.....	34

Figura 15 – Gráfico de estabilidade avaliado pelo LumReader das dispersões estireno- acrílicas do conjunto C _{50:50} em presença de NaCl 1,0 mol/L 600nm, de 25°C a 30°C, por 40min	36
Figura 16 – Gráfico de estabilidade avaliado pelo LumReader das dispersões estireno- acrílicas do conjunto C _{50:50} em presença de CaCl ₂ 1,0 mol/L 600nm, de 25°C a 30°C, por 35min	37
Figura 17 – Comportamento da dispersão 1C _{50:50} pura e em presença de NaCl 1,0 mol/L e CaCl ₂ 1,0 mol/L	39
Figura 18 – Esquema de formação de filme de dispersões poliméricas segundo o modelo de três estágios de Vanderhoff: I – evaporação do solvente e início do empacotamento das partículas; II – Deformação das partículas por forças capilares e III – coalescência por interdifusão	40
Figura 19 – Representação esquemática do filme formado (à esquerda); de estruturas auto-organizadas que podem ser formadas no processo de formação de filme, gerando defeitos no filme formado (ao centro) e organização da cauda apolar das moléculas de tensoativos na interface filme - ar (à direita).....	41
Figura 20 – Esquematização da organização dos tensoativos não-iônicos nos filmes poliméricos formados a partir das dispersões estireno-acrílicas C _{50:50} e o impacto na energia livre de superfície	44
Figura 21 – Imagens realizadas com microscópio ótico para os filmes das dispersões poliméricas estireno-acrílicas C _{50:50}	47
Figura 22 – Gráfico de estabilidade avaliado pelo LumReader das dispersões estireno- acrílicas puras do conjunto C _{30:70} , 600nm, de 25°C a 30°C, por 30min. Os valores são indicados por porcentagem de transmitância da amostra.....	51
Figura 23 – Gráfico de estabilidade avaliado pelo LumReader das dispersões estireno- acrílicas do conjunto C _{30:70} em presença de NaCl 1,0 mol/L 600nm, de 25°C a 30°C, por 35min. Os valores são indicados por porcentagem de transmitância da amostra	52
Figura 24 – Gráfico de estabilidade avaliado pelo LumReader das dispersões estireno- acrílicas do conjunto C _{30:70} em presença de CaCl ₂ 1,0 mol/L 600nm, de	

25°C a 30°C, por 35min. Os valores são indicados por porcentagem de transmitância da amostra	53
Figura 25 – Fotografia de tubos contendo dispersão 3C _{30:70} na presença de NaCl 1,0 mol/L e CaCl ₂ 1,0 mol/L após as medidas de transmitância ao longo de aproximadamente 40min	55
Figura 26 – Imagens realizadas com microscópio ótico para os filmes das dispersões poliméricas estireno-acrílicas 30:70	57
Figura 27 – Gráfico de estabilidade avaliado pelo LumReader das dispersões acrílicas puras em ausência de sais do conjunto C _{30MMA:70nBA} , 600nm, de 25°C a 30°C, por 40min	61
Figura 28 – Gráfico de estabilidade avaliado pelo LumReader das dispersões acrílicas puras em presença de NaCl 1,0 mol/L do conjunto C _{30MMA:70nBA} , 600nm, de 25°C a 30°C, por 40min	62
Figura 29 – Gráfico de estabilidade avaliado pelo LumReader das dispersões acrílicas puras em presença de CaCl ₂ 1,0 mol/L do conjunto C _{30MMA:70nBA} , 600nm, de 25°C a 30°C, por 40min	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estrutura e solubilidade em água dos principais monômeros utilizados no processo de polimerização em emulsão	3
Tabela 2 – Definição e exemplificação dos diferentes sistemas coloidais	5
Tabela 3 – Comportamento de tensoativos em água e usos comuns conforme a escala HLB	12
Tabela 4 – Classificação segundo o Sistema Globalmente Harmonizado (GHS) dos tensoativos não-iônicos utilizados, com os pictogramas, palavras sinal e frases de atenção retiradas das respectivas FISPQ's	16
Tabela 5 – Nome comercial, composição química, HLB e fabricante dos tensoativos não-iônicos utilizados	23
Tabela 6 – Teor de materiais não-voláteis (%NV), raio hidrodinâmico (D_H), polidispersidade (PDI), potencial zeta (ζ -Pot) e densidade numérica de partículas (N_p) determinados para as dispersões estireno-acrílicas com proporção 50:50 na composição monomérica, com os diferentes tensoativos	30
Tabela 7 – Comparação das variações dos dados de transmitância para os sistemas C _{50:50} na ausência e na presença de sais	38
Tabela 8 – Valores experimentais dos ângulos de contato de avanço (θ_a), recesso (θ_r) e histerese calculada ($\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$) para água (H ₂ O) e diiodometano (CH ₂ I ₂).....	44
Tabela 9 – Valores calculados de energia livre de superfície, γ_s e as componentes dispersiva (γ_s^d) e polar (γ_s^p) para os filmes poliméricos formados a partir das dispersões estireno-acrílicas C _{50:50}	45
Tabela 10 – Valores experimentais de Tg (T_{gEXP}) e fração em massa dos monômeros que levam aos valores de Tg determinados experimentalmente. Inicialmente a composição monomérica reacional foi 50% estireno e 50% acrilato de n-butila	48
Tabela 11 – Teor de materiais não-voláteis (%NV), raio hidrodinâmico (D_H), polidispersidade (PDI), potencial zeta (ζ -Pot) e densidade numérica de partículas (N_p) determinados para as dispersões estireno-acrílicas com	

proporção 30:70 na composição monomérica, com os diferentes tensoativos	51
Tabela 12 – Comparação das variações dos dados de transmitância para os sistemas C _{50:50} na ausência e na presença de sais	56
Tabela 13 – Valores experimentais de Tg (Tg _{EXP}) e fração em massa dos monômeros calculadas para os valores de Tg determinados experimentalmente. Inicialmente a composição monomérica reacional foi 30% estireno e 70% acrilato de n-butila	58
Tabela 14 – Teor de materiais não-voláteis (% _{NV}), raio hidrodinâmico (D _H), polidispersidade (PDI), potencial zeta (ζ-Pot) e densidade numérica de partículas (N _p) determinados para as dispersões acrílicas (MMA e nBA) com proporção 30:70 na composição monomérica, com os diferentes tensoativos	61
Tabela 15 – Comparação das variações dos dados de transmitância para os sistemas C _{30MMA:70nBA} na ausência e na presença de sais	66
Tabela 16 – Valores experimentais de Tg (Tg _{EXP}) e fração em massa dos monômeros calculadas para os valores de Tg determinados experimentalmente. Inicialmente a composição monomérica reacional foi 30% metacrilato de metila e 70% acrilato de n-butila	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

%_{NV}	Teor de não-voláteis
$\Delta\Theta$	Histerese
1/κ	Espessura da camada difusa
a	Constante, em mol.cm ⁻³
A/O	Emulsão água em óleo
a_{cp}	Área da cabeça polar
AGE	Álcool graxo etoxilado
AGEiso	Álcool graxo etoxilado isotridecanol
APEO	Alquilfenol etoxilado
C	Concentração do tensoativo
CAS number	Chemical Abstracts Service number
CCC	Concentração crítica de coagulação
CMC	Concentração micelar crítica
D_H	Raio hidrodinâmico
DLVO	Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek
DNA	Ácido desoxirribonucleico
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
dσ	Variação da área superficial da partícula
EO	Grau de etoxilação

FISPQ	Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico
F(ka)	Parâmetro de Henry.
G	Energia Livre de Gibbs
GHS	Sistema Globalmente Harmonizado
HLB	Balanço hidrofílico-lipofílico
k_c	Constante cinética de terminação por combinação
k_d	Constante cinética de dissociação do iniciador (cisão homolítica)
k_i	Constante cinética de iniciação
k_p	Constante cinética de polimerização
k_t	Constante cinética de terminação por transferência
l_c	Comprimento da cauda apolar
M	Monômero
MMA	Metacrilado de metila
MeHQ	Monometil éter de hidroquinona
nBA	Acrilato de n-butila
NFE	Nonilfenol etoxilado
N_p	Densidade numérica de partículas
O/A	Emulsão óleo em água
P_{em}	Parâmetro de empacotamento
P	Polímero morto – não pode ter a mesma letra para duas coisas diferentes
PDI	Polidispersidade

PGE	Álcool graxo poliglicol éter
SDS	Dodecil sulfato de sódio
S_o	Distância de separação
STY	Monômero de estireno
T	Temperatura
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_{gEXP}	Temperatura de transição vítrea experimental
TMFF	Temperatura mínima de formação de filme
v	Volume
W_a, W_b, W_c	Fração mássica de cada monômero a, b, c
γ	Tensão superficial
γ_s^d	Contribuição dispersiva
γ_s^p	Contribuição polar
δ	Camada de Stern
ΔG°	Variação energia livre de Gibbs no estado padrão
ε	Constante dielétrica do meio
ζ	Potencial zeta
η	Viscosidade do meio
θ	Ângulo de contato
θ_a	Ângulo de contato de avanço
θ_r	Ângulo de contato de recesso

κ	Parâmetro de Debye-Hückel
μ	Mobilidade eletroforética
ψ_0	Potencial elétrico
k_B	Constante de Boltzmann
φ_A	Potencial atrativo
φ_R	Potencial de repulsão eletrostática
φ	Potencial total
R^*	Iniciador na forma radical
P_1^*	Monômeros-radicais 1
P_2^*	Monômeros-radicais 2
P_n^*	Polímero-radical n
P_m^*	Polímero-radical m
P_{m+n}	Polímero morto
γL	Tensão superficial do líquido

Sumário

1.	INTRODUÇÃO	1
1.1	Dispersões coloidais	4
1.1.1	Estabilidade coloidal	5
1.2	Tensoativos	11
1.2.1	Tensoativos e meio ambiente	14
1.3	Síntese de polímeros	17
1.3.1	Polimerização em emulsão	17
2.	OBJETIVOS	22
2.1	Objetivo geral	22
2.2	Objetivos específicos	22
3.	METODOLOGIA	23
3.1	Reagentes	23
3.2	Processo de síntese	24
4.	CARACTERIZAÇÃO	26
4.1	Caracterização da dispersão polimérica	26
4.1.1	Determinação de teor de não-voláteis por gravimetria	26
4.1.2	Determinação de raio hidrodinâmico e potencial zeta	26
4.1.3	Estabilidade coloidal	27
4.2	Caracterização do filme polimérico	28
4.2.1	Calorimetria exploratória diferencial, DSC	28
4.2.2	Determinação de energia livre de superfície	29
4.2.3	Microscopia óptica	30
5.	RESULTADOS	31
5.1	Resultados para o grupo de experimentos utilizando a composição monomérica de 50% de estireno e 50% de acrilato de n-butila, C_{50:50}	31
5.1.1	Avaliação de estabilidade coloidal	35
5.1.2	Avaliação das características do filme polimérico	41
5.1.2.1	Avaliação da energia livre de superfície	43
5.1.2.2	Avaliação da temperatura de transição vítrea, T_g	47
5.1.2.3	Avaliação das imagens de microscopia óptica	48
5.1.3	Conclusões parciais - sistemas poliméricos com 50% de monômero de estireno e 50% de acrilato de n-butila, C_{50:50}	50
5.2	Resultados para o grupo de experimentos utilizando a composição monomérica de 30% de estireno e 70% de acrilato de n-butila, C_{30:70}	51

5.2.1	Avaliação de estabilidade coloidal	52
5.2.2	Avaliação das características do filme polimérico	57
5.2.2.1	Avaliação da temperatura de transição vítrea, T _g	57
5.2.2.2	Avaliação das imagens de microscopia óptica	59
5.2.3	Conclusões parciais - sistemas poliméricos com 30% de monômero de estireno e 70% de acrilato de n-butila, C _{30:70}	60
5.3	Resultados para o grupo de experimentos utilizando a composição monomérica de 30% de metacrilato de metila e 70% de acrilato de n-butila, C _{30MMA:70nBA}	61
5.3.1	Avaliação de estabilidade coloidal	62
5.3.2	Avaliação das características do filme polimérico	66
5.3.2.1	Avaliação de temperatura de transição vítrea, T _g	66
5.3.3	Conclusões parciais - sistemas poliméricos com 30% de metacrilato de metila e 70% de acrilato de n-butila, C _{30MMA:70nBA}	67
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	69
7.	REFERÊNCIAS	71
8.	ANEXOS	76
9.	SÚMULA CURRICULAR	83

1. INTRODUÇÃO

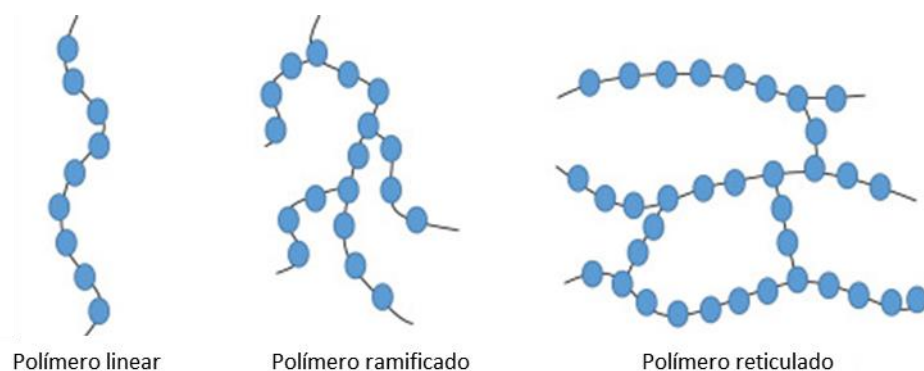
Com o desenvolvimento da química sintética, novos materiais com base em substâncias oriundas do petróleo ganharam espaço no dia a dia da sociedade moderna, possibilitando melhor conservação de alimentos, eletrodomésticos e outros bens de consumo mais acessíveis, meios de transporte com maior resistência e mais leveza, gerando segurança e economia para os usuários. Essa transformação ocorreu impulsionada pelas indústrias e pelo período das Grandes Guerras na primeira metade do século XX. Para a produção de borracha sintética a partir de estireno e 1,3-butadieno, durante a II Guerra Mundial, o processo de polimerização por emulsão adquiriu expressividade e, atualmente é praticamente impossível pensar na nossa vida sem polímeros sintéticos (HOBBSAWN, 2014) (ELIAS, 1997).

Polímeros (do grego, *poly* = muitos; *meros* = parte) são macromoléculas (do grego, *makros* = grande; *molecula* = massa pequena, diminutivo de *moles* = massa), isto é, moléculas com alta massa molar, formadas por unidades menores repetitivas ligadas covalentemente, denominadas monômeros (do grego, *mono* = um; *meros* = parte) (ELIAS, 1997).

Polímeros possuem ocorrência natural, como celulose, DNA, proteínas, ou são sintetizados artificialmente como as poliamidas, os poliésteres, poliuretanos etc. Há diferentes rotas para sintetizar polímeros em laboratórios, sendo necessário conhecer o sistema adequado de acordo com o produto desejado (ELIAS, 1997) (ODIAN, 2004).

Polímeros podem ser classificados sob diferentes aspectos: tipo de cadeia, conformação e configuração, processo de polimerização e comportamento mecânico. Cada caso possui suas particularidades, vantagens e desvantagens. Ao trabalhar com síntese de polímeros é importante saber qual será a aplicação final dos mesmos (LUCAS, SOARES e MONTEIRO, 2001). A Figura 1 mostra esquematicamente os tipos mais comuns de cadeias poliméricas: lineares, ramificadas ou reticuladas.

Figura 1. Representação dos tipos mais comuns de cadeias poliméricas.

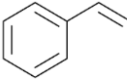

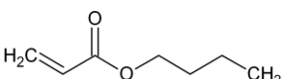
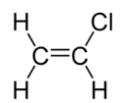
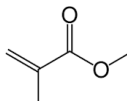
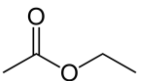


Fonte: Adaptado, SHRIVASTAVA (2018)

Cadeias lineares conferem maior plasticidade ao filme, alastramento, flexibilidade. Cadeias ramificadas possuem maior resistência química e às intempéries e tendem a promover maior aderência ao substrato do que as cadeias lineares. Os polímeros reticulados possuem a maior resistência química que os demais tipos de cadeias. Os polímeros reticulados são praticamente insolúveis em qualquer solvente polar ou apolar se a reticulação for irreversível, isto é, for estabelecida por ligações covalentes entre as cadeias. Também são responsáveis por fenômenos como *self-healing (auto-cura)*, muito utilizado em tintas industriais e automotivas, porque apresentam resistência a pequenos cortes, e retornam à posição original após a fratura (ZECHEL e HAGER, 2020).

A Tabela 1 apresenta alguns dos monômeros mais usuais e importantes economicamente, com as respectivas estrutura e solubilidade em água.

Tabela 1. Estrutura e solubilidade em água dos principais monômeros utilizados no processo de polimerização em emulsão

Monômero	Estrutura Química	Solubilidade em água (g.L ⁻¹ , 25°C)
Estireno [†]		0,03
1,3-Butadieno*		0,8
Acrilato de n-butila [‡]		1,4
Cloreto de vinila*		7
Metacrilato de metila [§]		1,5
Acetato de vinila*		25

Fonte: *O'dian (2010) (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methyl-methacrylate#section=Solubility>) [†](https://srdata.nist.gov/solubility/sol_detail.aspx?sysID=38_1) [‡](à 20°C, CAS number)

Os valores de constante de homopolimerização de vários monômeros estão tabelados, permitindo estimar se uma determinada mistura de monômeros formará um polímero aleatório ou um polímero de blocos. Se os valores das constantes forem similares, ocorre a polimerização aleatória. Caso as constantes de homopolimerização sejam similares aos valores das constantes de copolimerização, o polímero formado será majoritariamente constituído por um único monômero. Já para situações em que os valores das constantes de homopolimerização são maiores maior que as constantes de copolimerização, há a formação de um copolímero de bloco é significativa. Por isso, a escolha dos monômeros é relevante, além do fato de serem os monômeros os principais responsáveis pelas propriedades finais do polímero. Ao

trabalhar com polímeros dispersos em meio aquoso, os tensoativos empregados para a estabilização do sistema é outro fator de importância porque a maioria dos monômeros tem baixa solubilidade em água (Tabela 1) (ODIAN, 2004) (POTH, SCHWALM e SCHAWARTZ, 2011).

O processo de polimerização em emulsão estabiliza os monômeros com uso de tensoativos, posto que estes compostos orgânicos são praticamente insolúveis em água. O uso de tensoativos da classe de alquilfenol etoxilados foi amplamente difundido para esta finalidade devido sua alta eficiência e baixo custo. Contudo, estudos sobre o impacto destas substâncias no meio aquático e no sistema endócrino dos animais e humanos atingiram maior relevância nos últimos anos, tendo seu uso regulado em países europeus e Estados Unidos, dentre outros (DALVIN, 2012).

Como vantagens do processo de polimerização em emulsão, pode ser citada a versatilidade de obtenção de diferentes dispersões poliméricas estáveis partindo do mesmo sistema de monômeros e tensoativo. Diferentes propriedades podem ser obtidas variando a temperatura de processo, agitação, tipo de agitador, tempo de alimentação da emulsão de monômeros etc. sendo possível também obter polímeros com alta massa molecular com faixas de viscosidade facilmente manipuláveis (ZUBITUR; AZUA, 2001) (FENG, ZHOU e LIU, 2012).

Além disso, o processo ocorre em meio aquoso, diminuindo o uso de solventes orgânicos, logo, o consumo e dependência do petróleo. Neste sentido também, uma linha de pesquisa proeminente é o desenvolvimento de novas rotas de obtenção de monômeros, partindo de fontes renováveis, como biomassa, uma vez que tradicionalmente eles são obtidos por precursores advindos do petróleo (MOLINA-GUTIÉRREZ; LADMIRAL; BONGIOVANNI; CAILLOL; LACROIZ-DESMAZES, 2019), (ALLASIA; AGUIRRE; GUGLIOTTA; MINARI; LEIZA, 2022).

1.1 Dispersões coloidais

Dispersões coloidais são sistemas heterogêneos que contém uma fase contínua (geralmente a substância em maior quantidade) e a fase dispersa (geralmente a substância em menor quantidade) com dimensão típica variando de 1 nm a 1000 nm. As dispersões coloidais são nomeadas a partir dos estados físicos das fases contínua e dispersa, como mostra a Tabela 2 (BERG, 2010).

Tabela 2. Definição e exemplificação dos diferentes sistemas coloidais

Fase dispersa	Fase contínua	Nome	Exemplos
Líquido	Gás	Aerossol	Neblina
Sólido	Gás	Aerossol	Fumaça
Gás	Líquido	Microespuma	Creme de barbear
Líquido	Líquido	Emulsão	Leite, maionese
Sólido	Líquido	Sol	Tinta
Gás	Sólido	Espuma micro/nano sólida	Alguns plásticos, p.ex., poliestireno expandido
Líquido	Sólido	Emulsão sólida	Pérola
Sólido	Sólido	Micro/nano compósitos	Plásticos pigmentados

Fonte: (BERG, 2010)

Emulsões podem ser classificadas em emulsão água em óleo (A/O), onde a fase dispersa é água e a fase contínua é óleo ou em emulsão (O/A), onde a fase dispersa é óleo em meio aquoso. Em ambos os casos, devido à imiscibilidade, há necessidade do uso de estabilizantes, como por exemplo, tensoativos, também denominados surfactantes (BERG, 2010).

1.1.1 Estabilidade coloidal

Em geral as dispersões coloidais são termodinamicamente instáveis porque a tensão interfacial (γ) entre as fases contínua e dispersa é alta (KONTOGEORGIS e KILL, 2016). A variação de energia livre de Gibbs (∂G), sob temperatura e pressão constantes, pode ser dada por:

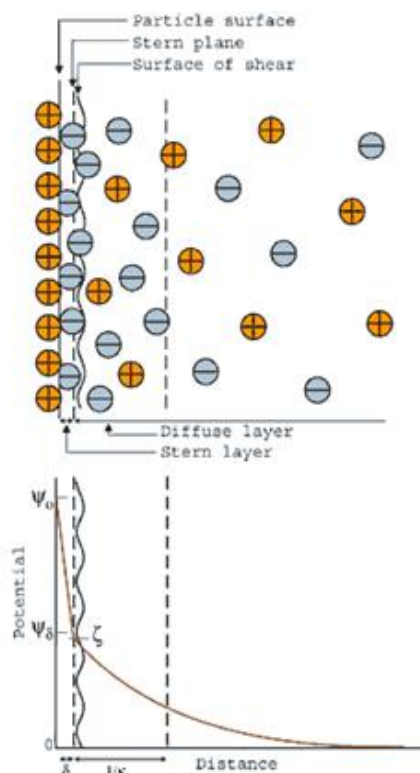
$$\partial G = \gamma \partial \sigma \quad (\text{Eq. 1})$$

onde $\partial\sigma$ é a variação da área entre as fases dispersa e contínua. Em um sistema formado por água e óleo, na ausência de um emulsificante, γ é alta e a tendência do sistema é diminuir a área interfacial, transformando gotículas de óleo (área superficial grande) em uma única fase (área superficial pequena). É o fenômeno que pode ser observado ao misturar água e óleo, depois de pouco tempo, as gotículas coalescem formando uma camada de óleo (menos denso) sobre uma camada de água (mais densa) (BERG, 2010) (SHAW, 1992).

Uma maneira de diminuir γ em sistemas formados por fases água e óleo é a adição de emulsificantes. Tensoativos com cabeça polar carregada são emulsificantes eficientes para emulsões O/A porquê a cauda polar se orienta para a fase óleo, enquanto a cabeça polar se orienta para a fase aquosa. Desta forma, as gotículas de óleo passam a ter cargas. Quando partículas carregadas se encontram em um meio aquoso (alta constante dielétrica) ocorre a formação da dupla camada elétrica, a qual contribui significativamente para o aumento da estabilidade coloidal (BERG, 2010) (KONTOGEORGIS e KILL, 2016) (SHAW, 1992).

O modelo da dupla camada elétrica desenvolvido por Chapmann e Gouy (Figura 2) está baseado no modelo do capacitor. Considerando partículas coloidais carregadas, o modelo considera uma camada de contra-íons firmemente aderidos à superfície carregada de potencial elétrico ψ_0 , podendo haver também moléculas de água. Essa primeira camada é chamada de camada de Stern, cuja espessura está representada na Figura 2 por δ . Devido à repulsão eletrostática entre os contra-íons, a neutralização de cargas não é completa, mas o potencial decai linearmente ao longo de δ . A partir da camada de Stern, co-íons são atraídos pela carga da primeira camada, formando uma segunda camada chamada de camada difusa, onde a distribuição e concentração de co-íons e contra-íons diferem daquela observada no “bulk” (fase contínua). A espessura da camada difusa está representada por $1/\kappa$, onde κ é o parâmetro de Debye-Hückel e depende da força iônica do meio. Quanto maior for a força iônica do meio, maior será o valor de κ e, portanto, menor será $1/\kappa$. Isto significa que ao aumentar a força iônica do meio haverá compressão da camada difusa. Para uma dada força iônica, o potencial elétrico decai exponencialmente ao longo da camada difusa até se igualar ao potencial elétrico do meio. Ao conjunto formado pela camada de Stern e camada difusa dá-se o nome de dupla camada elétrica.

Figura 2. Representação esquemática do modelo de dupla camada elétrica



Fonte: Adaptado (SHAW, 1992).

A Figura 2 também mostra o potencial zeta (potencial- ζ), o qual pode ser medido através de mobilidade eletroforética das partículas, mediante aplicação de uma diferença de potencial. Ele pode ser interpretado como sendo o potencial no plano de cisalhamento da partícula, ou o potencial a partir de uma dada distância a partir da superfície em que a variação de potencial elétrico diminui exponencialmente com a distância. Na prática, o valor em módulo do potencial- ζ é um indicativo de estabilidade coloidal, que pode ser classificado como altamente instável $0 \text{ mV} < \zeta < 10 \text{ mV}$, pouco estável ($10 \text{ mV} < \zeta < 20 \text{ mV}$), moderadamente estável ($10 \text{ mV} < \zeta < 20 \text{ mV}$) e altamente estável ($\zeta > 30 \text{ mV}$) (BHATTACHARJEE, 2016).

O valor limite de 30 mV em módulo que indica alta estabilidade coloidal está relacionado com energia térmica do sistema, a qual pode ser calculada pelo produto da constante de Boltzmann k_B pela temperatura (T). A energia térmica a 298 K (temperatura ambiente) será igual ao produto de $(1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1})$, que é o valor de k_B , por 298 K, resultando em $4,11 \times 10^{-21} \text{ J}$. Esta energia convertida para unidade de elétron-volt resulta em $2,57 \times 10^{-2} \text{ V}$ ou 25,7 mV. Por isso, usualmente, determina-se

que suspensões cujas partículas apresentam potencial ζ maiores do que 30 mV, em módulo, tem a tendência de ser mais estáveis porque a repulsão eletrostática é alta o suficiente para superar a energia térmica do sistema. A energia térmica do sistema está relacionada com a agitação térmica das moléculas/partículas. Quanto maior a energia térmica, maior é a probabilidade de moléculas/partículas colidirem e agregarem por interações de van der Waals (BERG, 2010) (KONTOGEORGIS e KILL, 2016) (SHAW, 1992).

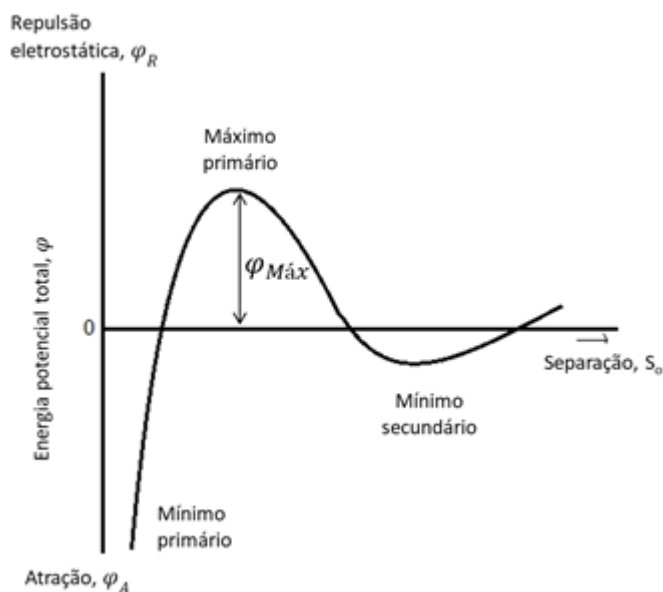
A teoria DLVO, que recebe esse nome em homenagem aos cientistas que exploraram os aspectos físico-químicos de sistemas coloidais, tendo sido desenvolvida paralelamente por B. Derjaguin e L. Landau na antiga União Soviética em 1941 e por E. Verwey e J.T.G. Overbeek, na Holanda, em 1948, foi muito importante para explicar o comportamento de dispersões coloidais. A teoria DLVO considera a estabilidade coloidal como um balanço entre o potencial atrativo (φ_A) entre as moléculas existente devido às forças de van der Waals e o potencial de repulsão eletrostática (φ_R) da dupla camada elétrica, sendo que o potencial total φ é dado por:

$$\varphi = \varphi_A + \varphi_R \quad (\text{Eq. 2})$$

A variação do potencial total (φ) em função da distância entre duas partículas (Figura 3) e por definição potencial positivo é repulsivo e potencial negativo é atrativo. Quando a distância de separação (S_0) é grande, o potencial do sistema é positivo e a dispersão está estável. Ao reduzir S_0 , aparece um mínimo, chamado de mínimo secundário, com energia potencial positiva pequena, possibilitando uma agregação reversível (floculação), que pode ser facilmente redispersada por agitação mecânica. Ao aproximar mais as partículas há um máximo primário, que representa a distância de separação onde a repulsão eletrostática entre as partículas é máxima, ou seja, é a barreira de energia potencial necessária para evitar a agregação das partículas. Para distâncias menores que essa, as forças atrativas de van der Waals (forças de curto alcance) começam a atuar, passando por um valor de $\varphi = 0$. O mínimo primário representa uma situação em que a distância entre as partículas é tão pequena, que torna favorável a agregação irreversível (coagulação) das moléculas/partículas devido à alta energia potencial em módulo e negativa. Quando $\varphi = 0$ começa a ocorrer a coagulação do sistema, como, por exemplo, quando a concentração crítica de

coagulação, CCC, é atingida na presença de sais. Como discutido anteriormente, a adição de sais atua na compressão da camada difusa, reduzindo a diferença de potencial químico entre a camada difusa e o “bulk” (BERG, 2010) (KONTOGEORGIS e KILL, 2016) (SHAW, 1992).

Figura 3. Variação da energia potencial total (φ) em função da distância interpartículas (S_o).



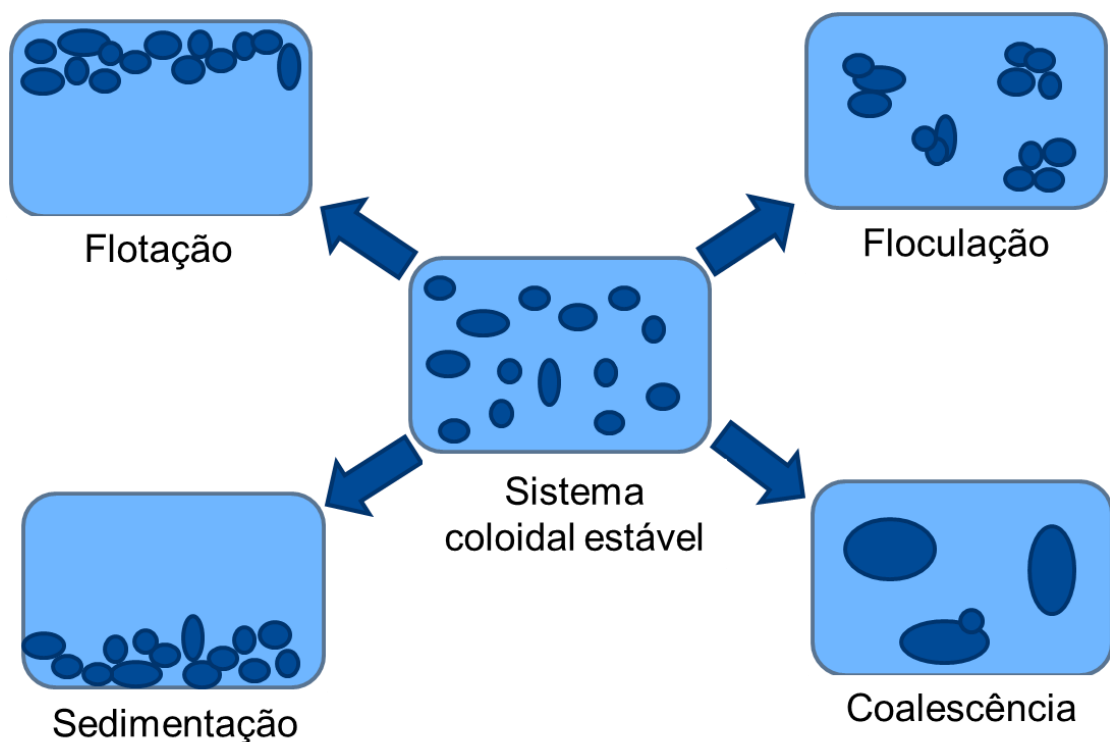
Fonte: Adaptado (SHAW, 1992).

Sistemas coloidais possuem propriedades gerais específicas que os diferem das soluções, por exemplo, propriedades ópticas que permitem a medição do raio hidrodinâmico através do espalhamento de luz dinâmica. Observando os aspectos reológicos, além de classificar as dispersões coloidais como fluidos newtonianos, não-newtonianos ou viscoelásticos, é possível avaliar a estabilidade do sistema, as interações promovidas pelos tensoativos presentes e massa molar (DERKACH, 2009) (TADROS, 1994) (MEZGER, 2016) (TADROS, 2013).

Como as forças atrativas de van der Waals estão presentes em todos os sistemas, os sistemas coloidais são meta ou pseudoestáveis. Assim, os sistemas podem sofrer com mecanismos de desestabilização, principalmente com alteração da força iônica ou pH do meio. O aumento de temperatura também pode acelerar o processo de desestabilização, porque aumenta a energia térmica do sistema (BERG, 2010) (TADROS, 2013).

As formas mais comuns de desestabilidade são: floculação, flotação, sedimentação e coagulação, como representado na Figura 4.

Figura 4. Representação da evolução de sistema coloidal estável para sistemas instáveis através dos processos de flotação (densidade da fase dispersa é menor que da fase contínua), sedimentação (densidade da fase dispersa é maior que da fase contínua), floculação e coalescência (densidade da fase dispersa é semelhante à da fase contínua).



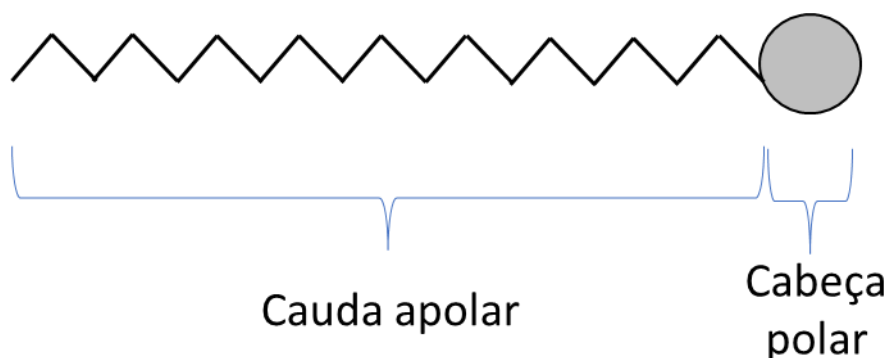
Fonte: Autoral

O raio hidrodinâmico das partículas pode influenciar na estabilidade coloidal, quanto maior for a polidispersidade, menor é a estabilidade devido ao fenômeno conhecido como envelhecimento de Ostwald, onde ocorre a migração de moléculas de partículas menores para as partículas maiores, de forma a diminuir a energia do sistema porque diminui a área interfacial (BERG, 2010) (KONTOGEORGIS; KILL, 2016) (SHAW, 1992) (TADROS, 2013).

1.2 Tensoativos

O termo surfactante vem da junção de três palavras em inglês, *surface active agents* (*surfactant*), também sendo conhecidos como tensoativos. Isto porque são substâncias que mesmo em pequenas quantidades alteram a tensão superficial da água. Moléculas de tensoativos apresentam uma parte apolar (hidrofóbica) e outra polar (hidrofílica), como representado na Figura 5. Normalmente a parte apolar é uma cadeia orgânica, conhecida como cauda, e a parte polar, onde se localiza o grupo funcional hidrofílico. A cabeça polar pode ser aniônica (grupos sulfatos, sulfônicos, sulfóxidos, fosfatos), catiônica (amônio quaternário) ou neutra (álcoois, éteres). Algumas cabeças polares são anfóteras ou zwitteriônicas porque apresentam cargas negativa e positiva (FARN, 2006).

Figura 5. Representação esquemática da cauda apolar (hidrofóbica) e cabeça polar (hidrofílica) de tensoativos.



Fonte: Autoral

Os tensoativos conferem estabilidade aos sistemas inicialmente imiscíveis diminuindo a tensão interfacial entre as substâncias, permitindo a (1) formação de outras superfícies com menor energia interfacial e (2) facilitando a difusão rápida no sistema e, por consequência, evitando a coalescência das gotículas (DALTIM, 2012).

Uma regra qualitativa, que auxilia na escolha inicial de tensoativos para utilização em um determinado sistema, é conhecida como regra de Bancroft, segundo a qual tensoativos que apresentam maior solubilidade em água são mais indicados para emulsões tipo O/A. Já tensoativos com menor solubilidade em água, estabiliza melhor emulsões tipo A/O (DALTIM, 2012) (KONTORGEOGIS e KILL, 2016).

Em 1949, William C. Griffin apresentou uma escala numérica para facilitar esse processo, focando nos tensoativos não-iônicos, cujo conceito ficou conhecido como Balanço Lipofílico-Hidrofílico, em inglês, *Hydrophilic Lipophilic Balance*, *HLB* (Tabela 03) (DALTIM, 2012) (KONTOGEORGIS e KILL, 2016).

$$HLB = \frac{\%pEO}{5} \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde %pEO é o grau de etoxilação (grupos etoxilados) em porcentagem.

Tabela 3. Comportamento de tensoativos em água e usos comuns conforme a escala HLB

Faixa de HLB	Aparência da diluição em água	Aplicação mais comum
1 – 4	Não dispersível	Emulsionante de água em óleo
3 – 6	Dispersibilidade ruim	Umectante
6 – 8	Dispersão leitosa somente após agitação	Emulsionante de óleo em água
8 – 10	Dispersão leitosa estável	Detergente
10 – 13	Mistura translúcida	Solubilizante
Acima de 13	Solução límpida	Dispersante de sólido em água

Fonte: (DALTIM, 2012)








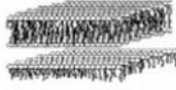

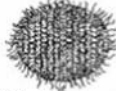

Os valores foram definidos para uso a 20°C, por isso o uso dessa escala é apenas um indicativo, pois sabe-se que o aumento da temperatura influencia a atividade dos tensoativos no meio no qual ela está. Além disso, essa escala também não considera a concentração do tensoativo no meio, que impacta diretamente na formação das estruturas auto-organizadas denominadas micelas (DALTIM, 2012) (KONTOGEORGIS e KILL, 2016) (FARN, 2006).

As micelas são estruturas auto-associadas que se formam em água devido principalmente ao efeito hidrofóbico. Nestas estruturas, as caudas hidrofóbicas se associam e as cabeças polares ficam orientadas para o meio aquoso. Há um ganho entrópico substancial para o sistema quando as moléculas de tensoativos se auto-

associam porque as moléculas de água que antes solvavam os monômeros de tensoativo são liberadas e passam a ter estrutura de água livre. A concentração na qual ocorre a auto-associação é chamada de concentração micelar crítica (CMC). As estruturas auto-associadas podem apresentar diferentes geometrias, de acordo com o empacotamento dos monômeros (Figura 6). O parâmetro de empacotamento (P_{em}) considera a razão entre o volume (v) e o produto do comprimento da cauda apolar (l_c) e área da cabeça polar (a_{cp}) (FARN, 2006):

$$P_{em} = \frac{v}{l_c a_{cp}} \quad (\text{Eq. 4})$$

Figura 6. Empacotamento de tensoativos em estruturas auto associadas

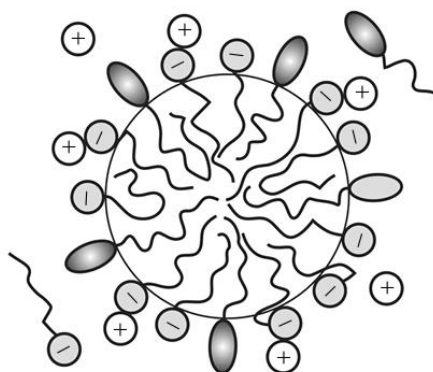
Formato do surfactante	Parâmetro de empacotamento ($v/l_c a_o$)	Surfactante agregados
 Cone	$< 1/3$	 Micela esférica
 Cone truncado	$1/3 - 1/2$	 Micela cilíndrica
 Cone truncado	$1/2 - 1$	 Vesícula
 Cilíndrico	1	 Bicamada
 Cone truncado invertido	>1	 Micela reversa  Micela reversa cilíndrica

Fonte: (FARN, 2006)

O uso de combinações de tensoativos não-iônicos com aniônicos é comum por serem complementares. Enquanto as moléculas com cargas conferem estabilidade por repulsão elétrica, as moléculas neutras influenciam na estabilização com repulsão estérica (SHILOACH, e BLANKSCHTEIN, 1998).

Diferentes modelos teóricos foram propostos para elucidar a organização micelar formada pela presença destes tipos de tensoativos, conforme explica Kralchevsky *et. al.* que propõe a participação das moléculas neutras entre as cargas de forma a diminuir a repulsão eletrostática entre as cabeças polares e conferindo estabilidade pela repulsão estérica, como representado na Figura 7 (KRALCHEVESKY; DANOV; ANACHKOV, 2014).

Figura 7. Representação esquemática de micela mista com tensoativo aniônico e não-iônico.



Fonte: (KRALCHEVSKY, *et al*, 2014)

O formato e comprimento da cauda apolar e da cabeça polar também são estudados por serem informações chave para a compreensão do processo de estabilização micelar (PADIA, YASSEN, GORE, ROGERS, BELL, e LU, 2014). Postmus *et al.* e Padia *et al.* observaram diferentes comportamentos quando comparando tensoativos com caudas longas com caudas curtas e diferentes diâmetros de cabeça polar (PADIA, YASSEN, GORE, ROGERS, BELL, e LU, 2014) (POSTMUS, LEEMARKERS, e STUART, 2008).

1.2.1 Tensoativos e o meio ambiente

Como é bem conhecido, os tensoativos são amplamente utilizados em diversas áreas industriais e estão presentes nas mais diferentes atividades cotidianas, de forma que a maior parte do descarte do resíduo deste material é destinado ao esgoto doméstico. Contudo a maior parte dos tensoativos comerciais são majoritariamente provenientes do petróleo e possuem toxicidade ao ambiente aquático e, alguns podem





causar irritação à pele, por exemplo, por retirar a gordura protetora da pele (DALTIM, 2012) (ARAUJO, BAUERFELDT e PELUSO, 2018).

A capacidade de formar as estruturas auto-organizadas faz com que os tensoativos ofereçam potencial risco ao meio ambiente, especialmente aos ambientes aquáticos. Os tensoativos adsorvem em micronutrientes levando à morte dos microorganismos. Especialmente os tensoativos catiônicos, com cabeça polar a base de sal de amônio quaternário, podem formar nitrosaminas, que são potenciais agentes cancerígenos (DALTIM, 2012) (ARAUJO; BAUERFELDT; PELUSO, 2018) (DE; MALIK; GHOSH; SAHAB; SAHA, 2015).

O processo de bioacumulação dos tensoativos no meio aquoso leva à persistência de compostos orgânicos hidrofóbicos. A degradação de alquilfenol etoxilados ocorre em diferentes taxas, sendo que a parte etoxilada se degrada mais rapidamente do que a cadeia apolar. Este efeito faz com que parte da molécula seja absorvida pela cadeia alimentar. O nonilfenol etoxilado e seus derivados de biodegradação também são suspeitos de efeitos endócrinos. O nonilfenol se liga aos receptores de hormônios e enzimas, gerando desequilíbrio hormonal (DALTIM, 2012) (ARAUJO; BAUERFELDT; PELUSO, 2018).

A Tabela 4 sumariza os riscos apresentados nas Fichas de Informação de Segurança de Produto Químico, FISPQ, de cada tensoativos não-iônicos utilizados neste trabalho. Dentre eles, todos possuem menor risco à saúde e ao meio ambiente do que o NFE.

Tabela 4: Classificação segundo o Sistema Globalmente Harmonizado (GHS) dos tensoativos não-iônicos utilizados, com os pictogramas, palavras sinal e frases de atenção retiradas das respectivas FISPQ's

Sigla	CAS number	Substância	Pictogramas (GHS)					Palavra Sinal	Frases de perigo
			CMR	Corrosivo	Irritante	Risco ambiente aquático	Não Perigoso		
							-		
NFE	9016-45-9	Alquilfenol etoxilado, C9, 4EO	X	X		X		Perigo	H302 Nocivo por ingestão. H313 Pode ser nocivo em contato com a pele. H315 Provoca irritação cutânea. H319 Provoca irritação ocular grave. H373 Pode provocar danos aos órgãos por exposição repetida ou prolongada H410 Muito tóxico para os organismos aquáticos, com efeitos prolongados.
AGE	68439-50-9 146340-15-0	Álcoois, C12-14, etoxilado Sec. alquil poliglicol éter C12-14, beta-2 hidroxietoxi, etoxilado		X	X			Perigo	H302 Nocivo se ingerido. H313 Pode ser nocivo em contato com a pele. H318 Provoca lesões oculares graves. H412 Nocivo para os organismos aquáticos com efeitos prolongados. H401 Tóxico para organismos aquáticos.
PGE	68920-66-1	alquil poliglicol éter C16-18 e C18 insaturado, etoxilado			X	X		Atenção	H315 Provoca irritação à pele. H401 Tóxico para organismos aquáticos. H411 Tóxico para os organismos aquáticos, com efeitos prolongados.
AGEiso		Dispersão aquosa de um polímero à base de: isotridecanol, etoxilado					X	NA	NA

Fonte: Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico (FISPQ)

Para uma fácil interpretação das frases de perigo do Sistema Globalmente Harmonizado (GHS), observe o último dígito, quanto menor o valor, maior a toxicidade, isto é, se o código da frase for H410, ela indica maior risco do que a frase H411, de forma que a frase H410 significa “*Muito tóxico para os organismos aquáticos com efeitos prolongados*”, ao passo que a frase H411 significa “*Tóxico para os organismos aquáticos com efeitos prolongados*” e a frase H412 “*Nocivo para os organismos aquáticos com efeitos prolongados*”. Assim, a leitura das informações na FISPQ se torna mais simples.

Pode-se destacar como principais impactos para o AGE, que é uma mistura de dois álcoois graxos etoxilados, as frases *H412 Nocivo para os organismos aquáticos com efeitos prolongados* e *H401 Tóxico para organismos aquáticos*. Para o PGE, as frases em destaque são *H401 Tóxico para organismos aquáticos* e *H411 Tóxico para os organismos aquáticos, com efeitos prolongados*, esta última frase justifica o pictograma com o peixe morto no rótulo de sua embalagem. Já para o AGEiso, não há frases de perigo ou de atenção por ser um material que não apresenta riscos, por isso sua classificação é de um material *não perigoso*.

Com base nestas informações, este trabalho realizou a avaliação de tensoativos com diferentes riscos ao meio ambiente, sendo as três alternativas apresentam menor toxicidade do que o NFE.

1.3 SÍNTESE DE POLÍMEROS

Polímeros podem ser sintetizados por diferentes rotas, de acordo com o propósito desejado, sendo as mais comuns em larga escala as polimerizações em solução, em suspensão e em emulsão. Cada caminho fornece um conjunto de vantagens e desvantagens e polímeros com características específicas. Neste trabalho, os polímeros foram obtidos via polimerização em emulsão, cujo processo ocorre em meio aquoso, por reação em cadeia e é exotérmico (ODIAN, 2004) (POTH, SCHWALM e SCHAWARTZ, 2011) (HAMIELEC e TOBITA, 2005).

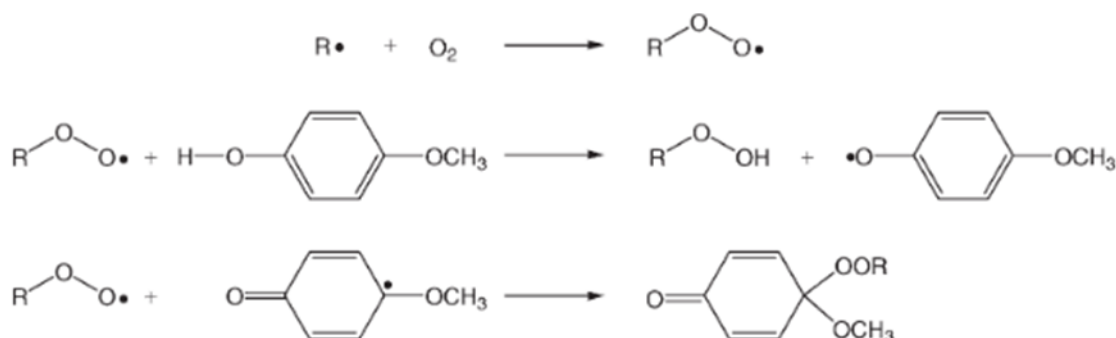
1.3.1 Polimerização em emulsão

Nesse processo, o polímero é formado no núcleo hidrofóbico da micela, uma vez que os monômeros apresentam baixa solubilidade em água. O processo inicia com a cisão homolítica de um agente iniciador, como por exemplo o ânion persulfato (de sódio, potássio ou amônio) gerando dois radicais sulfato, conforme Eq. 5 (PEREIRA, 2015) (GILBERT, 1995).



Por segurança, os monômeros são comercializados com inibidores de reação, como monometil éter de hidroquinona (MeHQ) para a família dos monômeros de acrilatos e metacrilatos e o terc-catecol A para o monômero de estireno, de forma que os primeiros radicais formados reagem com MeHQ para que a reação em cadeia entre monômeros possa ocorrer (BECKER e VOGEL, 2006), como representado na Figura 8.

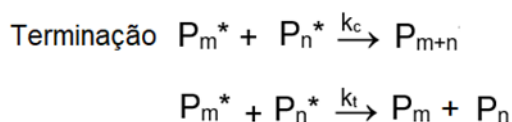
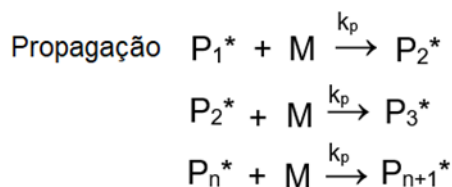
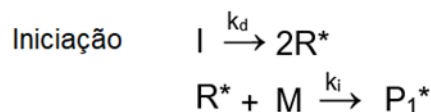
Figura 8. Mecanismo simplificado de reação entre o inibidor MeHQ, O_2 e o radical.



Fonte: (HARTWIG, 2011)

As etapas de propagação e terminação ocorrem simultaneamente até que não haja mais radicais livres (Figura 9). Efeitos difusionais diminuem a cinética de reação conforme o polímero aumenta de tamanho, pois a viscosidade do meio também aumenta, dificultando o encontro do radical com a insaturação ou outro radical (etapas de propagação e terminação, respectivamente).

Figura 9. Mecanismo simplificado das etapas envolvidas na reação de polimerização em cadeia, cujas etapas básicas são iniciação, propagação e terminação.

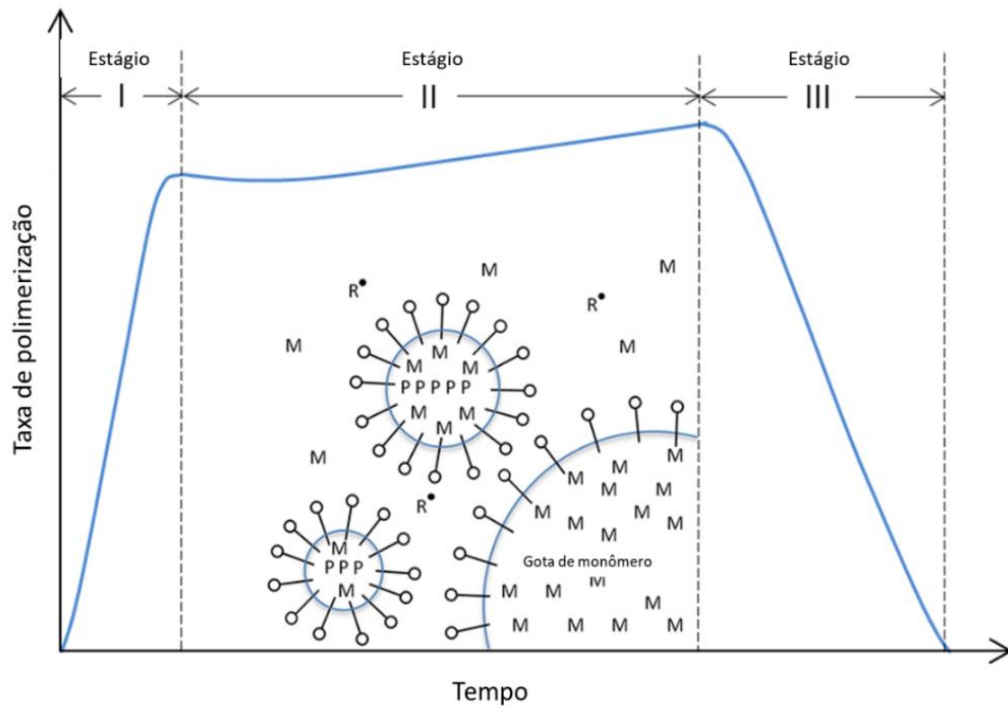


Em resumo, o iniciador sofre cisão homolítica pela decomposição térmica, formando os primeiros radicais no sistema, R^* . Se o iniciador for persulfato, como é o caso neste trabalho, R^* se forma na fase aquosa. Estes radicais reagem com a ligação- π das vinilas dos monômeros acrilato e estireno, dissolvido na fase aquosa, formando os monômeros radicais P_1^* . Como mostrado na Tabela 1, a solubilidade varia com o tipo de monômero. P_1^* reage com as ligações- π de outro monômero disponível na fase aquosa, formando P_2^* e assim, continuamente, até ocorrer a formação de oligoradicaís (até 10 monômeros ligados covalentemente carregando um terminal radicalar) na fase aquosa e a concentração de monômeros diminui significativamente. Os oligoradicaís tem caráter hidrofóbico e baixíssima solubilidade na fase aquosa. Por isso eles migram para o núcleo hidrofóbico das micelas, que está carregado de monômeros (também hidrofóbicos). A partir deste ponto, as cadeias crescem através de propagação da reação no interior das micelas. Após certo tempo de reação, os monômeros são consumidos e transformados em polímeros-radicaís, P_n^* e P_m^* , de diferentes tamanhos. Estes podem se combinar, formando um polímero morto P_{m+n} por combinação, ou duas cadeias poliméricas P_m e P_n por troca de radical. O crescimento da cadeia é limitado, majoritariamente, por controle difusional (ODIAN, 2004) (PEREIRA, 2015) (GILBERT, 1995) (BECKER e VOGEL, 2006) (FOGLER, 2002).

Os tensoativos possuem papel de estabilizar gotas de monômeros e de oferecer o núcleo das micelas como uma região de nucleação e propagação das cadeias poliméricas. As partículas poliméricas são esféricas e carregam as moléculas de tensoativo. As cabeças polares do(s) tensoativo(s) usado(s) como emulsificante(s) estarão presentes na superfície das partículas. Portanto, se for usado um tensoativo aniônico, as partículas terão potencial zeta negativo. Se for utilizado um tensoativo catiônico, as partículas terão potencial zeta positivo. Portanto, o tipo de aplicação final da dispersão polimérica deve dirigir a escolha do tipo de tensoativo a ser utilizado no processo de polimerização por emulsão (ODIAN, 2004) (GILBERT, 1995).

A Figura 10 mostra a taxa de polimerização ao longo do tempo de reação. No estágio I há gotículas de monômeros estabilizados por tensoativo, micelas e iniciador. Com o aquecimento, rapidamente formam-se os primeiros radicais sulfato (etapa de iniciação) que começam a reagir com os monômeros na fase aquosa até formar os oligoradicaís. No estágio II ocorre a migração dos oligaradicaís para o núcleo das micelas, onde se dá propagação da polimerização e o crescimento das cadeias poliméricas. No estágio III, ocorre a terminação por combinação e desproporcionamento dos radicais-polímeros (ODIAN, 2004) (POTH, SCHWALM e SCHAWARTZ, 2011) (GILBERT, 1995).

Figura 10. Esquema da taxa de polimerização por emulsão, em função do tempo, onde M, R^{*} e P são, respectivamente, monômeros, iniciador na forma de radical e polímero.



Fonte: (PolymerDatabase, acessado em abril de 2022)

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho teve como principal objetivo estudar a polimerização em emulsão e a estabilidade coloidal de dispersões estireno-acrílicas, acrílicas e/ou vinil-acrílicas obtidas com três diferentes tensoativos livres de alquilfenol etoxilado, em combinação com SDS.

2.2 Objetivos Específicos

- i) Avaliar o efeito da estrutura química de três tensoativos livres de substâncias alquilfenol etoxiladas nas propriedades físico-químicas das dispersões coloidais e dos filmes formados a partir destas;
- ii) Avaliar a possibilidade de substituição do nonilfenol etoxilado por tensoativos livres de substâncias alquilfenol etoxiladas para atender as legislações ambientais emergentes e o mercado cada vez mais exigente.

3. METODOLOGIA

3.1 Reagentes

Para a preparação das dispersões poliméricas foram utilizados estireno (Unigel, 99%, estabilizado com terc-catecol A), metacrilato de metila (Synth, 99%, estabilizado com MEHQ), acrilato de n-butila (BASF, 99%, estabilizado com MEHQ), Alkapon N (dodecil sulfato de sódio, SDS, 24%-26%, Oxiteno), três diferentes tensoativos não-iônicos livres de substâncias alquilfenol etoxiladas (Tabela 5), nonilfenol etoxilado (Oxiteno, para comparação), persulfato de sódio 99% (Evonik), água deionizada (MilliQ).

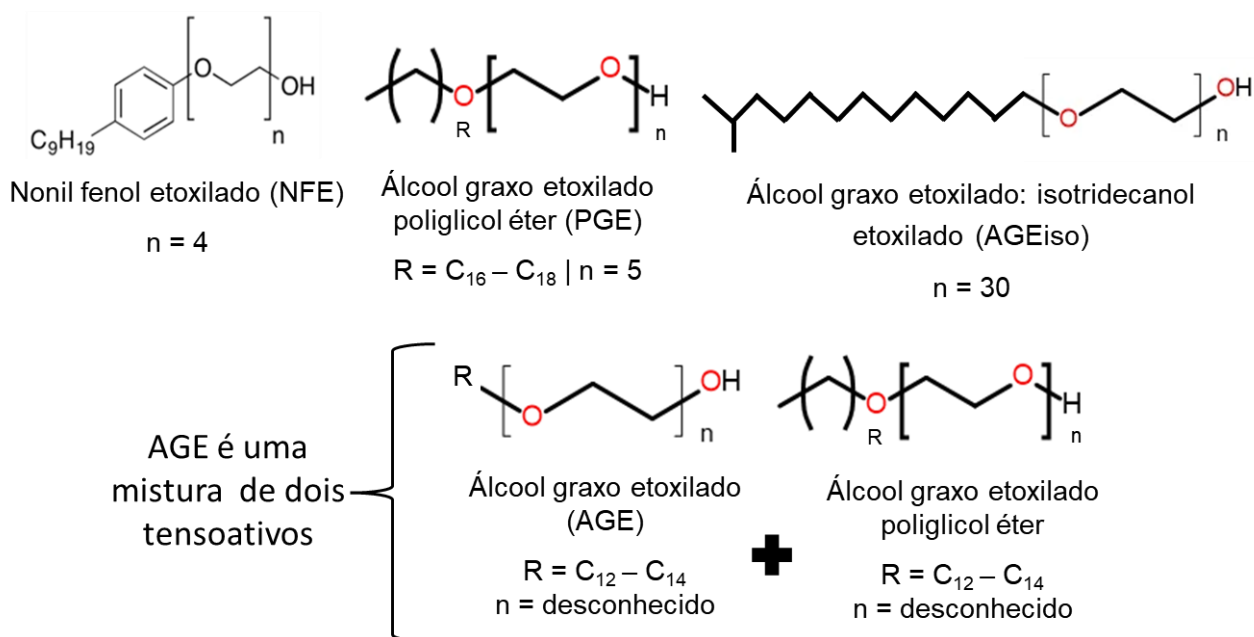
Tabela 5. Nome comercial, composição química, HLB e fabricante dos tensoativos não-iônicos utilizados.

Tensoativo não-iônico	Código	Classificação química	Composição química	CAS number	HLB (aprox.)	Fabricante
Nonilfenol etoxilado (4EO)	NFE	Alquilfenol etoxilado	Alquilfenol etoxilado, C9, 4EO	9016-45-9	9	OXITENO
Dispex Ultra FA 4480	AGE	Álcool graxo etoxilado	álcool graxo etoxilado C12-C14 (50% - 75%); Sec. Alquil poliglicol éter C12-C14, beta-2-hidroxietoxi, etoxilado	68439-50-9	13,5	BASF
Disponil OC 5 (5EO)	PGE	Álcool graxo poliglicol éter	alquil poliglicol éter C16-18 e C18 insaturado, etoxilado, 5EO	68920-66-1	9,5	BASF
Emulan TO 3070 (30EO)	AGEiso	Álcool graxo etoxilado	isotridecanol, etoxilado, C16 – C18, 30 EO	68920-66-1	17	BASF

Fonte: Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico (FISPQ) e Ficha Técnica do Produto

As três alternativas de tensoativos não-iônicos avaliadas neste trabalho são álcool graxo etoxilados, porém suas estruturas são distintas entre si e estão elucidadas na Figura 11.

Figura 11. Estrutura geral das classes dos tensoativos não-iônicos utilizados nos experimentos.



Fonte: Adaptado, (<https://www.products.pcc.eu/en/cas-numbers/69011-36-5/>)

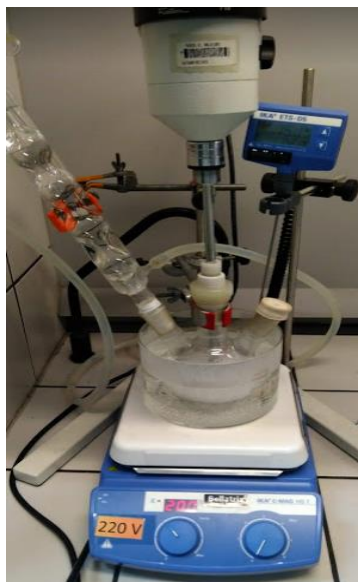
3.2 Processo de síntese

Os polímeros foram sintetizados em um balão de 250 mL, sob agitação constante, com temperatura do banho mantida em $75 \pm 1^\circ\text{C}$, para promover a cisão homolítica do iniciador (Figura 12).

Ao balão foram adicionados a água e os tensoativos (3% SDS e 2% de tensoativo não-iônico, considerando que a CMC do SDS é de 0,2% em fração mássica e que, em média, a CMC dos tensoativos não-iônicos, está entre 0,3% em fração mássica, a quantidade de tensoativo disponível no sistema é de 15 vezes o CMC para o SDS e 6,7 vezes superior para os não-iônicos. Em seguida, os monômeros foram adicionados ao balão, seguindo as proporções, em massa, para cada conjunto de dispersões, estireno e acrilato de n-butila 50:50; estireno e acrilato de n-butila 30:70 e metacrilato de metila e acrilato de n-butila 30:70, considerando o valor teórico de teor de não-voláteis em 50%. Esses reagentes foram homogeneizados por agitação

mecânica e submetidos ao aquecimento. Ao atingir 72°C, a solução de iniciador, persulfato de sódio, foi adicionado (0,2% de persulfato de sódio em 10% do total da água). As condições de polimerização foram mantidas por 2h.

Figura 12. Aparato utilizado para síntese das dispersões poliméricas em laboratório



4. CARACTERIZAÇÃO

As dispersões poliméricas foram caracterizadas pelo teor de não-voláteis (%NV), raio hidrodinâmico (D_H), potencial zeta (ζ -Pot), e medidas de transmitância em função do tempo em diferentes forças iônicas. Os filmes resultantes das dispersões coloidais foram caracterizados por microscopia ótica, medidas de ângulo de contato, energia determinação de energia livre de superfície (γ_s) e de temperatura de transição vítrea (T_g).

4.1 Caracterização da dispersão polimérica

4.1.1 Determinação de teor de não-voláteis por gravimetria

Para a determinação de teor de não-voláteis (%NV), pesou-se massa de aproximadamente 1,0 g de dispersão polimérica em balança analítica, usando forminhas de alumínio previamente pesadas. Para promover uma secagem adequada dos voláteis, sem a formação de pele (filme polimérico seco), adicionou-se 1mL de água desmineralizada, homogeneizando em seguida. A forminha permaneceu em estufa com circulação de ar (QUIMIS) por 30 min, à 145°C para completa secagem. Em seguida, a forminha foi novamente pesada e por diferença do valor inicial, chegou-se ao %NV. Essa análise foi realizada em triplicata.

4.1.2 Determinação de raio hidrodinâmico, potencial zeta e cálculo da densidade das partículas

Utilizando-se da técnica de espalhamento de luz dinâmica, do inglês *Dynamic light Scattering*, foi possível determinar o raio hidrodinâmico (D_H), com o equipamento Malvern Série ZS900 Nano. Um feixe de luz (laser de $\lambda = 633$ nm) incide na dispersão. As partículas presentes na amostra têm índice de refração diferente do meio contínuo e interagem com as ondas eletromagnéticas, de forma que se tornam uma fonte secundária de emissão de radiação, na forma de luz espalhada. A intensidade de luz espalhada apresenta flutuações devido ao movimento Browniano, por isso é detectada por um autocorrelator, a 90°. A partir da função de autocorrelação, é

possível determinar o coeficiente de difusão (d). A equação de Stokes-Einstein relaciona o coeficiente de difusão de partículas esféricas com D_H , viscosidade do meio (η) e temperatura (T) (BERG, 2010) (CANEVAROLO, 2004) (MALVERN INSTRUMENTS, 2013):

$$d = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_H} \quad (\text{Eq. 6})$$

No equipamento Malvern Série ZS900 Nano também foi determinado o potencial ζ das partículas dispersas no meio. Neste caso, foi aplicada uma diferença de potencial na dispersão coloidal para obter a mobilidade eletroforética (μ) das partículas. A equação Helmholtz-Smoluchowski relaciona o potencial ζ com μ (BERG, 2010) (CANEVAROLO, 2004) (MALVERN INSTRUMENTS, 2013):

$$\zeta = \frac{\mu 3\eta}{2\varepsilon F(ka)} \quad (\text{Eq. 7})$$

onde ε é a constante dielétrica do meio e $F(ka)$ é o parâmetro de Henry.

Para as análises de D_H e potencial zeta (ζ -Pot) as dispersões foram preparadas pesando uma massa equivalente a um quarto do %NV (%NV/25) em um balão volumétrico de 100 mL, e completando o volume com água desmineralizada. O pH das dispersões foi 5,5.

A densidade das partículas é relação entre o teor de não-voláteis e o volume esférico da partícula.

4.1.3 Estabilidade Coloidal

A estabilidade coloidal foi avaliada pela medida de transmitância em função do tempo. Mudanças de transmitância indicam separação de fases ou instabilidade da dispersão coloidal. A estabilidade das dispersões coloidais foi avaliada pelo equipamento LumiReader®, que usa infravermelho próximo como radiação incidente, com adição de solução de NaCl 1 mol/L e CaCl₂ 1 mol/L e as amostras puras. Cada amostra foi preparada com 1,0 mL de solução salina para cada 5,0 mL da dispersão, sendo que a concentração final foi de 0,16 mol/L.

4.2 Caracterização do filme polimérico

4.2.1 Calorimetria exploratória diferencial, DSC

A temperatura de transição vítrea (T_g) é a temperatura na qual as cadeias de polímeros vítreos começam a ganhar mobilidade através de movimentos rotacionais e translacionais. Ela é amplamente utilizada no estudo de formação de filme de dispersões poliméricas, porém o processo de formação de filme de látex é mais complexo, envolvendo as etapas de evaporação de água e outros possíveis voláteis, como co-solventes e coalescentes. Essa é a etapa dominante neste processo. A etapa limitante ocorre quando as partículas estão se deformando, diminuindo assim a energia livre de superfície. Esta deformação ocorre quando o filme polimérico está próximo de alcançar sua T_g (CANON e PETHRICK, 1999) (SUZUKI e MURAOK, 1989).

Canon e Pethrick observaram que a densidade de empacotamento das partículas e temperatura mínima de formação de filme, TMFF, estão relacionados com o caráter viscoelástico da dispersão polimérica e com os estágios de formação de filme. De forma que, se o filme é formado acima da TMFF, a taxa de evaporação dos voláteis, em maior parte, água, é praticamente constante até o momento em que a densidade de empacotamento é obtida. Por outro lado, se a formação ocorre abaixo, o empacotamento é prejudicado, levando a uma etapa a mais (CANON e PETHRICK, 1999).

A T_g de copolímeros pode ser calculada a partir dos valores de T_g de cada homopolímero correspondente e a fração em massa de cada um deles na composição do copolímero, através da equação de Fox (LUCAS, SOARES e MONTEIRO, 2001) (CANON e PETHRICK, 1999) (MISCHKE, 2010):

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_a}{T_{gA}} + \frac{W_b}{T_{gB}} + \frac{W_c}{T_{gC}} + \dots \quad (\text{Eq. 8})$$

Onde:

$W_a, W_b, W_c \dots$ = fração mássica de cada monômero

$Tg_A, Tg_B, Tg_C \dots$ = temperatura de transição vítrea de cada homopolímero, em Kelvin.

Os filmes para determinação de Tg calorimetria exploratória diferencial por foram preparados com espessura aproximada de 100 μm , deixados em repouso em temperatura ambiente por 24 h para evaporação da água e então massa entre 6 e 9 mg de amostra foi pesada em um cadinho de alumínio de 100 μL . O cadinho foi então lacrado com tampa de alumínio e levado para análise no DSC 1 STARe (METTLER-TOLEDO). As condições de todas as análises foram com trechos alternados dinâmicos e isotérmicos, sendo considerado apenas a última etapa para determinação da Tg.

Para os filmes das dispersões estireno-acrílicas, os trechos foram de (1) aquecimento de $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $140\text{ }^{\circ}\text{C}$; (2) isoterma de 1 min; (3) resfriamento de $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, (4) isoterma de 1 min; (5) aquecimento de $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $140\text{ }^{\circ}\text{C}$; gás de método N_2 , vazão 200 mL/min; gás protetivo N_2 , vazão 50 mL/min; taxa de aquecimento/resfriamento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Para os filmes das dispersões de acrílicas puras, i.e., sem monômero de estireno, a curva utilizada foi (1) aquecimento de $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $150\text{ }^{\circ}\text{C}$; (2) isoterma de 1 min; (3) resfriamento de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$, (4) isoterma de 1 min; (5) aquecimento de $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $150\text{ }^{\circ}\text{C}$; gás de método N_2 , vazão 200 mL/min; gás protetivo N_2 , vazão 50 mL/min; taxa de aquecimento/resfriamento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. O Anexo 1 contém as curvas de DSC obtidas para os filmes obtidos com as diferentes dispersões de látex polimérico.

4.2.2 Determinação da energia livre de superfície

A energia livre de superfície pode ser calculada a partir de medidas de ângulo de contato para superfícies que não são rugosas e são quimicamente homogêneas, ou seja, que atendam as condições de idealidade da equação de Young. Para isso, a determinação do ângulo de contato (θ) entre a superfície com o filme polimérico com um líquido polar e com outro apolar, comumente utilizados água e diiodometano, respectivamente. As medidas de avanço e recesso com água e diiodometano foram realizadas com gotas de 10 μL e 5 μL , respectivamente, sobre o filme polimérico seco, com equipamento de bancada (SEO Phoenix – I, Korea), a $24 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os valores das

contribuições polar (γ_s^p) e dispersiva (γ_s^d) para a energia superficial total (γ_s) foram calculados pela equação de Owens-Wendt (OWENS e WENDT, 1969):

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2 \left[(\gamma_s^p \gamma_L^p)^{1/2} + (\gamma_s^d \gamma_L^d)^{1/2} \right] \quad (\text{Eq. 9})$$

Onde γ_L é a tensão superficial do líquido, γ_L^p e γ_L^d são as contribuições polar e dispersiva da tensão superficial do líquido.

4.2.3 Microscopia óptica

A morfologia dos mesmos filmes poliméricos foi analisada com uso do microscópio óptico acoplado ao microscópio de força atômica (AFM PICO SPM-LE MOLECULAR IMAGING). Os filmes apresentaram superfícies pegajosas, o que impossibilitou a análise por AFM.

5. RESULTADOS

Os resultados serão apresentados para três grupos de dispersões e filmes sintetizadas com diferentes tensoativos; as composições monoméricas para cada grupo foram (i) 50% de estireno e 50% de acrilato de *n*-butila, (ii) 30% de estireno e 70% de acrilato de *n*-butila e (iii) 30% de metacrilato de metila e 70% de acrilato de *n*-butila.

5.1 Resultados para o grupo de experimentos utilizando a composição monomérica de 50% de estireno e 50% de acrilato de *n*-butila

A Tabela 6 mostra os valores de raio hidrodinâmico (D_H), polidispersidade (PDI) potencial zeta (ζ -Pot), teor de materiais não-voláteis (%NV) e densidade numérica de partículas (N_p) determinados para dispersões estireno-acrílicas com proporção 50:50 na composição monomérica, com os diferentes emulsificantes.

Tabela 6. Teor de materiais não-voláteis (%_{NV}), raio hidrodinâmico (D_H), polidispersidade (PDI), potencial zeta (ζ -Pot) e densidade numérica de partículas (N_p) determinados para as dispersões estireno-acrílicas com proporção 50:50 na composição monomérica, com os diferentes tensoativos.

	Tensoativos	(% _{NV})	D_H (nm)	PDI (nm)	ζ -Pot (mV)	N_p (part./mL)
1C_{50:50}	SDS	49,9	97,20 ± 0,03	0,07 ± 0,01	-51,4 ± 1,1	1,04 x 10 ¹⁵
2C_{50:50}	SDS + NFE	47,8	110,00 ± 0,06	1,19 ± 0,01	-50,5 ± 1,5	0,69 x 10 ¹⁵
3C_{50:50}	SDS + AGE	46,6	100,20 ± 0,90	0,94 ± 0,01	-45,0 ± 1,7	0,88 x 10 ¹⁵
4C_{50:50}	SDS + PGE	43,5	88,2 ± 1,1	0,06 ± 0,02	-45,9 ± 1,6	1,20 x 10 ¹⁵
5C_{50:50}	SDS + AGE _{ISO}	44,2	130,20 ± 0,61	0,27 ± 0,01	-45,1 ± 1,8	0,13 x 10 ¹⁵

Nota: SDS = dodecil sulfato de sódio; NFE = nonilfenol etoxilado; AGE = álcool graxo etoxilado; PGE = poliglicol éter, AGE_{ISO} = álcool graxo etoxilado isotridecanol.

Os valores de ζ -Pot estão dentro da faixa encontrada na literatura como desejável para sistemas coloidais. A quantidade de tensoativo aniônico foi a mesma adicionada para todos os experimentos, portanto, a variação dos valores de ζ -Pot pode estar associada com a relação e quantidade de tensoativos na dupla camada elétrica das micelas mistas formadas (BERG, 2010) (KONTOGEORGIS e KILL, 2016) (BHATTACHARJEE, 2016).

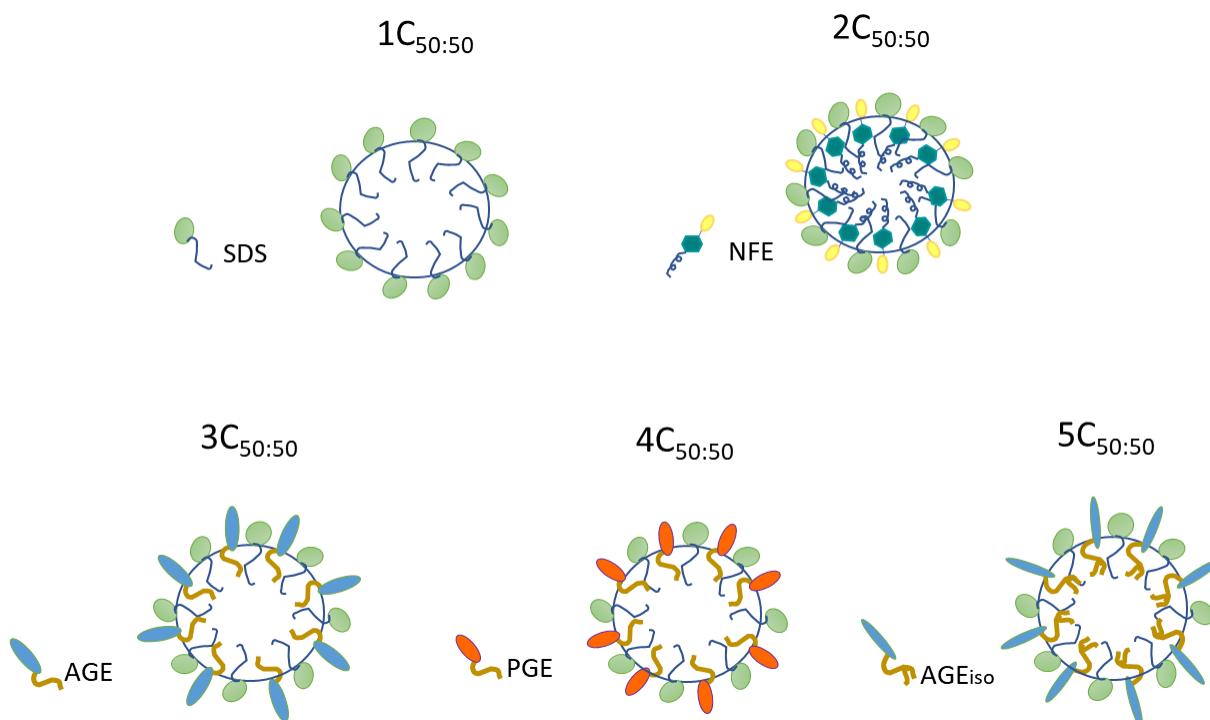
O cálculo de ζ -Pot é realizado pela determinação da mobilidade eletroforética e pela condutividade do sistema quando submetido a uma diferença de potencial. Assim, a variação encontrada indica que a dupla camada elétrica das micelas mistas formadas possui interações distintas para cada tensoativo não-iônico utilizado (BERG, 2010) (KONTOGEORGIS e KILL, 2016) (BHATTACHARJEE, 2016).

Em relação aos sistemas polimerizados em SDS puro, a presença de NFE praticamente não alterou o valor de ζ -Pot. Isso pode ser um indicativo que a interação entre o NFE e o SDS não altera a quantidade de SDS presente na micela mista. Já para os sistemas polimerizado com tensoativos APEO-free, os valores de ζ -Pot diminuíram em torno de 5 mV (em módulo) em relação ao APEO, indicando possível blindagem da carga devido às interações entre grupo sulfato e grupos etoxilados.

Comparando os valores dos experimentos 3C_{50:50} a 5C_{50:50} em relação ao padrão, experimento 2C_{50:50}, os valores de ζ -Pot são menores, indicando a presença e organização específica dos tensoativos não-iônicos utilizados na superfície da micela (Figura 11).

Os ajustes nas porcentagens utilizadas foram realizados considerando o teor de ativos de cada tensoativo, mantendo constante a quantidade de tensoativo entre os diferentes ensaios. Ao analisar o grau de etoxilação dos tensoativos, o mais próximo ao do NFE 4EO, foi o tensoativo utilizado na dispersão 4C_{50:50}, cujo grau de etoxilação é 5EO. Contudo, a cauda apolar destes tensoativos possuem grupos com diferentes volumes, assim, uma possível interpretação espacial para a acomodação deles na micela está representada na Figura 13, onde mostra que os grupos fenil do NFE 4EO gera maior repulsão estérica do que a cadeia do PGE, que é linear.

Figura 13. Representações de micelas mistas para os tensoativos utilizados neste trabalho.



Fonte: Autoral

Os valores encontrados para o ζ -Pot com os três tensoativos testados são similares, próximos a 45mV, o que indica que a distribuição das moléculas de tensoativos na micela mista deve ser similar.

Os valores de D_H foram os que apresentaram maior variação entre si. O ensaio 5C_{50:50} com tensoativo AGE_{iso} (a base de isotridecanol etoxilado) apresentou o maior valor de D_H , 130 nm. Esta molécula de tensoativo também apresenta maior valor de HLB dentre os tensoativos avaliados, devido ao maior grau de etoxilação que desta molécula em relação às demais (30EO) (Figura 11).

Tanto a escala de Griffin como a de Davies para o HLB, quanto maior o valor encontrado, mais hidrofílica é a molécula. Sendo assim, estes são dois fatores que podem influenciar no D_H encontrado para este sistema, uma vez que o impedimento estérico gerado pela cauda apolar e a solubilidade da molécula de tensoativo no meio aquoso impactam diretamente na formação das micelas e, conseqüentemente na formação das sementes, onde ocorre a nucleação e posterior crescimento da cadeia polimérica.

O valor de N_p , que é calculado em função do volume da partícula e teor de sólidos, foi o menor de todos entre as dispersões (DALTIM, 2012) (ADAMSON, 1991). Portanto, pode-se interpretar que em comparação com os outros sistemas emulsificantes, SDS/AGEiso propiciou um menor número de núcleos para o crescimento das cadeias poliméricas, resultando em partículas maiores.

Por outro lado, o menor D_H encontrado, 87 nm, foi para o ensaio 4C_{50:50}, com tensoativo a base de álcool graxo etoxilado poliglicol éter, C16 – C18, com insaturação no C18. Este tensoativo possui o valor mais próximo de HLB do que o tensoativo padrão, NFE 4EO, apresentando assim, hidrofiliidades similares quando se considera apenas a escala de HLB. Contudo o D_H encontrado para o sistema padrão NFE 4EO foi de 110nm, o que indica que havia menos núcleos formados no início da polimerização.

O valor de D_H encontrado para o ensaio padrão, com nonilfenol etoxilado, é o segundo maior do conjunto. Uma vez que é sabido que os fatores que influenciam o D_H é a concentração de tensoativo disponível durante a formação dos núcleos para a polimerização e a quantidade de emulsão de monômeros na formação da semente. quanto maior for a concentração de ambos, menor será o D_H . Neste trabalho, foi utilizado a mesma concentração de tensoativos e não foi utilizado formação de sementes, pode-se supor que a variação de D_H entre as dispersões, está relacionada com a organização dos tensoativos na formação das micelas no processo de nucleação.

Por fim, o ensaio 3C_{50:50}, com o tensoativo composto por uma blenda de álcool graxo etoxilado e álcool graxo etoxilado poliglicol éter (álcool graxo etoxilado C12-C14 (50% - 75%) alquil poliglicol éter C12-C14, beta-2-hidroxietoxi, etoxilado), cujo grau de etoxilação não é conhecido, apresenta valor de D_H similar ao branco, cujo único tensoativo utilizado é o aniônico, SDS, 100,2nm e 97,2nm, respectivamente. O que pode indicar uma estruturação das micelas de forma similar, pela presença de grupos com maior caráter hidrofílico.

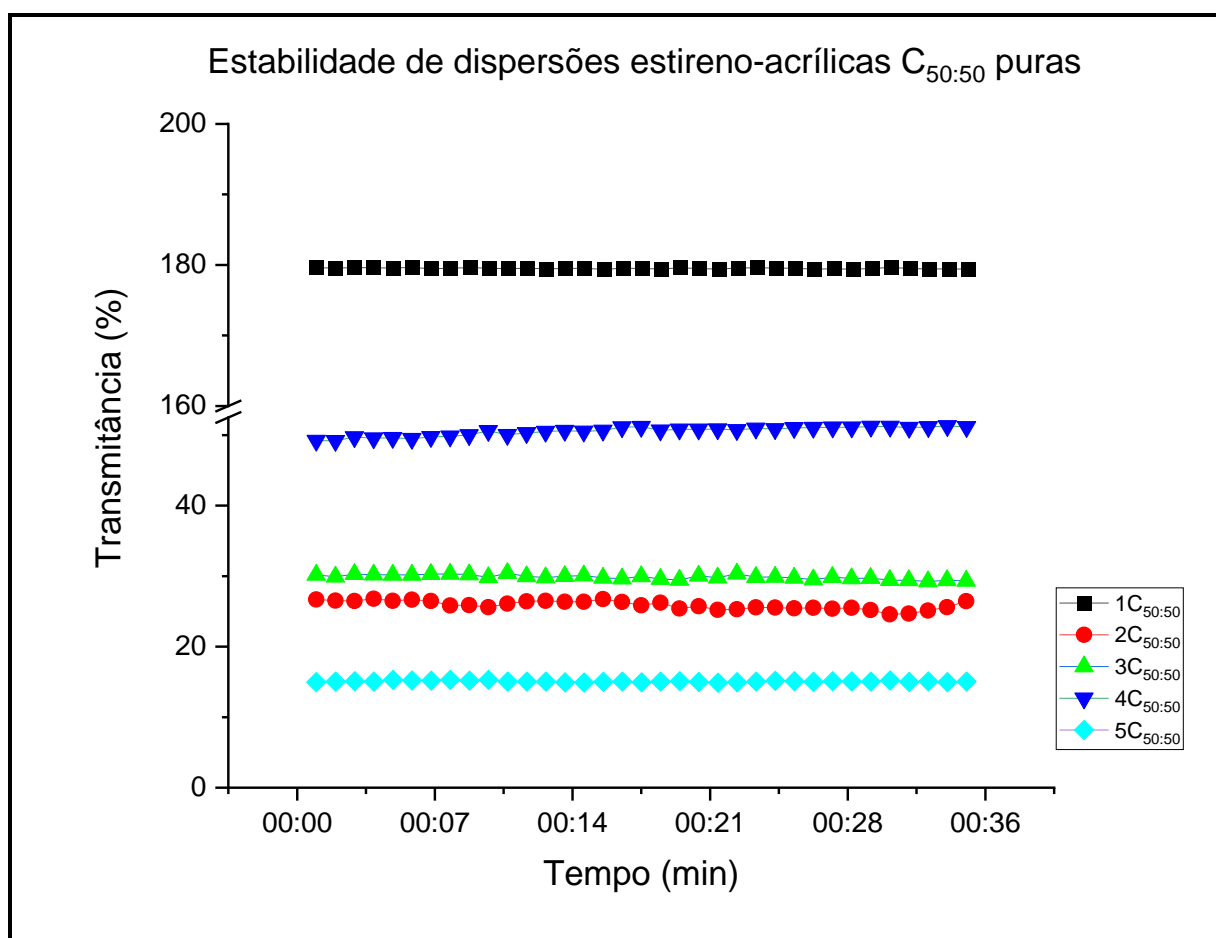
5.1.1 Avaliação de estabilidade coloidal

A estabilidade coloidal foi avaliada pela medida de transmitância em função do tempo. Mudanças de transmitância indicam separação de fases. Para realizar a

avaliação de estabilidade coloidal é importante que haja a mesma quantidade de partículas disponíveis para que a comparação entre as amostras seja válida. As amostras de dispersões puras, isto é, sem a presença de solução salina, foram submetidas à mesma avaliação para serem comparativas, utilizando N_p de aproximadamente $1,0 \times 10^{15}$ partículas/mL. Este conjunto de amostras é a referência para as demais análises (Figura 14).

A Figura 14 mostra que todas as dispersões poliméricas puras apresentaram valores de transmitância constante durante o período da leitura (30 min). Os valores de transmitância não são absolutos.

Figura 14. Gráfico de estabilidade avaliado pelo LumReader das dispersões estireno-acrílicas puras do conjunto $C_{50:50}$, 600nm, de 25°C a 30°C, por 35min. Os valores são indicados por porcentagem de transmitância da amostra.

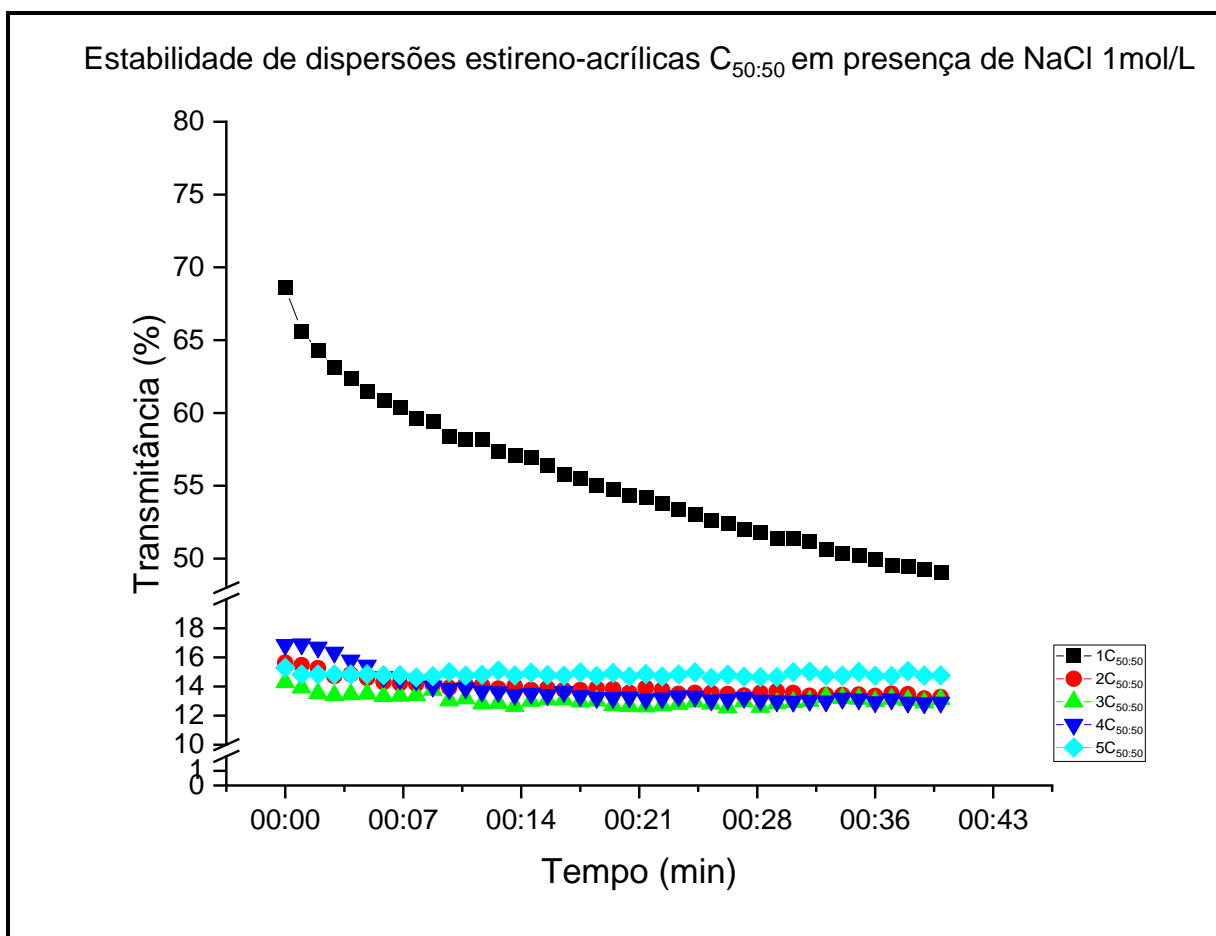


Ao avaliar a estabilidade do mesmo conjunto de amostras frente à solução de NaCl 1,0 mol/L, (Figura 15), observou-se que a dispersão sem tensoativo não-iônico, 1 $C_{50:50}$, apresentou a maior diminuição no sinal de transmitância obtido em relação ao

sistema puro, de 180% para 70% no início da leitura e 50% ao final. A queda no sinal está relacionada com o processo de desestabilização via nucleação que ocorre em decorrência do aumento da força iônica do meio, o que leva à compactação da dupla camada elétrica e consequentemente, à desestabilização.

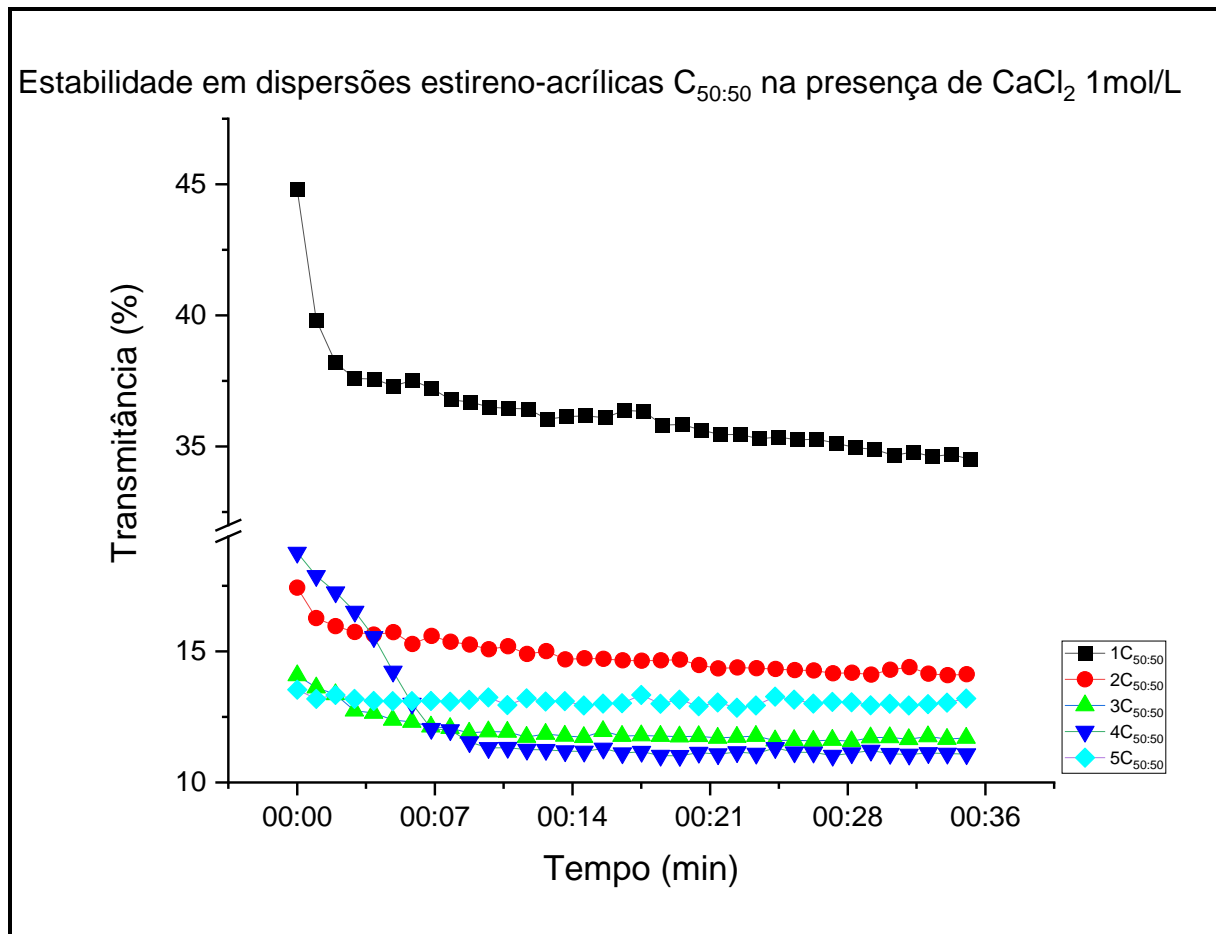
A dispersão $4C_{50:50}$ mostrou a segunda maior variação de transmitância em relação ao comportamento na ausência de sal, de aproximadamente 50% para 18% no início e 14%, ao final da leitura. As dispersões $2C_{50:50}$ e $3C_{50:50}$ também variaram, porém em menor escala, da ordem de 28% e 30%, respectivamente, para 16% e 14%. A dispersão $5C_{50:50}$ apresentou a menor variação entre os sistemas, comparando o comportamento na ausência de NaCl e na presença deste sal. Durante toda a leitura do sistema puro, a medida de transmitância estava em 17% e, no sistema com NaCl, a leitura permaneceu constante entre 16 e 15%.

Figura 15. Gráfico de estabilidade avaliado pelo LumReader das dispersões estireno-acrílicas do conjunto $C_{50:50}$ em presença de NaCl 1,0 mol/L 600nm, de 25°C a 30°C, por 40min. Os valores são indicados por porcentagem de transmitância da amostra.



Esperava-se que ao adicionar solução de CaCl_2 1,0 mol/L às dispersões, houvesse maior desestabilização nos sistemas poliméricos devido ao aumento da força iônica, que causa compressão da camada difusa ou diminuição de $1/k$, representada na Figura 2. Esta expectativa foi confirmada conforme ilustra (Figura 16). O comportamento frente à solução de CaCl_2 foi o mesmo observado com a solução de NaCl, isto é, a dispersão com 1C_{50:50} novamente apresentou a maior diminuição de transmitância, de 70% (sistema puro) para 45%, seguido da 4C_{50:50}, de 50% para aproximadamente 18%. As dispersões 2C_{50:50} e 3C_{50:50} de 28% e 30%, do sistema puro, para cerca de 15% e 12% respectivamente. A dispersão 5C_{50:50} apresentou a menor variação, de 16%, do sistema puro, para 13%. Pode considerar que as dispersões que apresentaram menor variação apresentam maior estabilidade porque a influência dos íons em solução não afetou significativamente o sistema, isto é, a presença dos tensoativos não iônico na dupla camada elétrica contribuíram positivamente para que a compressão gerada pelo aumento da força iônica não levasse à desestabilização das micelas.

Figura 16. Gráfico de estabilidade avaliado pelo LumReader das dispersões estireno-acrílicas do conjunto $C_{50:50}$ em presença de CaCl_2 1,0 mol/L 600nm, de 25°C a 30°C, por 35min. Os valores são indicados por porcentagem de transmitância da amostra



A sumarização dos dados de transmitância da tabela 7 facilita a análise das variações, de forma que torna-se evidente que a maior variação foi de sistema branco, apenas com o SDS, indicando que os grupos sulfatos interagem fortemente com os íons, diminuindo a espessura da dupla camada elétrica e levando a desestabilização do sistema por coagulação. O valor de transmitância diminui porque a coagulação da amostra não permite que a luz incidida a atravessasse, assim a amostra absorve a maior parte da luz.

As amostras 2C_{50:50} e 3C_{50:50} apresentam queda nos valores entre o sistema puro e o sistema com sais, entretanto, a variação entre os valores na presença de sais é pequena, indicando que o conjunto destes tensoativos confere boa estabilização em ambos os casos. Similarmente, para os sistemas 4C_{50:50} e 5C_{50:50}, com a diferença que o sistema 4C_{50:50} apresentou a maior variação entre dispersões com tensoativos não-iônicos nas diferentes condições e o 5C_{50:50}, a menor variação, nas mesmas

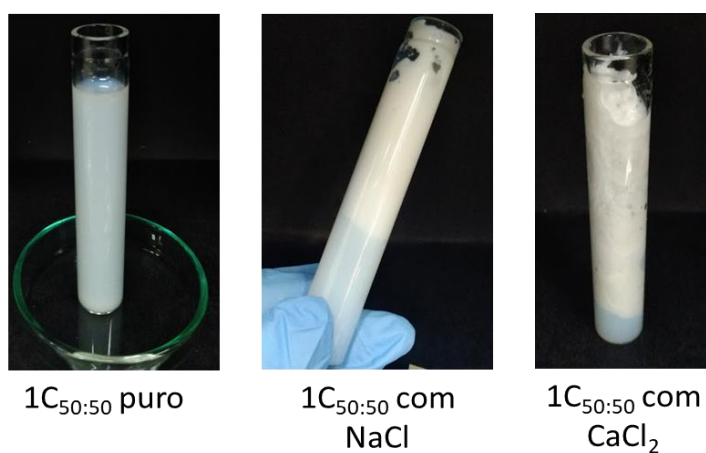
condições. O sistema 1C_{50:50} apresentou a maior variação tanto entre os sistemas com e sem sais, como entre os sistemas com sais.

Tabela 07. Comparação das variações dos dados de transmitância para os sistemas C_{50:50} na ausência e na presença de sais.

Sistema	Blenda de tensoativo	Transmitância (%) do sistema na ausência de sais	Transmitância (%) na presença de 1mL de NaCl 1mol/L	Transmitância (%) na presença de 1mL de CaCl ₂ 1mol/L
1C _{50:50}	SDS	180	70 - 50	45
2C _{50:50}	SDS + NFE	28	16	15
3C _{50:50}	SDS + AGE	30	14	12
4C _{50:50}	SDS + PGE	50	18 - 14	18
5C _{50:50}	SDS + AGE _{iso}	17	16 - 15	13

A Figura 17 mostra fotos dos tubos após os ensaios com as dispersões 1C_{50:50} pura e na presença de soluções salinas. A separação de fases na presença dos sais leva à formação de material densamente agregado dentro do tubo, o que diminui a transmitância de luz.

Figura 17. Comportamento da dispersão 1C_{50:50} pura e em presença de NaCl 1,0 mol/L e CaCl₂ 1,0 mol/L



Fonte: Autoral

Assim, com base nos dados das situações com soluções salinas, a ausência de tensoativo não-iônico nesta dispersão é um fator que influencia a estabilidade coloidal. A dispersão 2C_{50:50} é a amostra referência, com NFE 4EO, assim, pode-se dizer que a amostra 5C_{50:50}, com álcool graxo etoxilado reproduz a performance da dispersão padrão. Sendo a dispersão 3C_{50:50} a segunda que apresentou menor variação com as soluções salinas, porém houve a queda entre a curva com a dispersão pura e com as salinas foi maior do que a encontrada com a dispersão 5C_{50:50}. Assim, para as dispersões polimerizadas com estireno e acrilato de n-butila, na proporção monomérica de 50:50, a melhor alternativa de tensoativo não-iônico, para estabilidade coloidal, é o álcool graxo etoxilado C13 (isotridecanol) (AGE_{iso}).

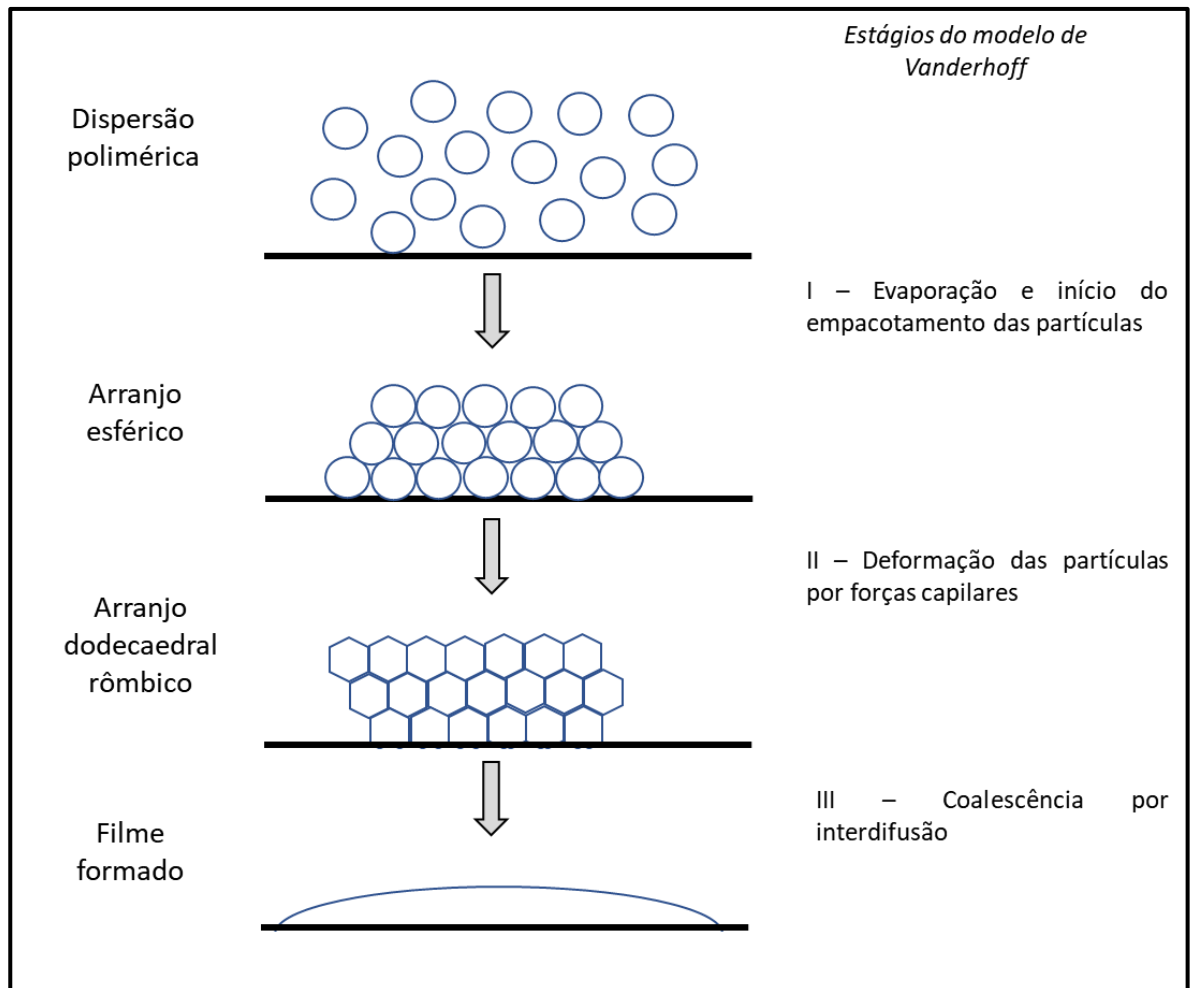
Pereira relata que os dados entre teor de não-voláteis, polidispersividade e raio hidrodinâmico não apresentaram correlação com a estabilidade coloidal em alta força iônica. [28] Similarmente, para este conjunto de dados, os valores destes mesmos parâmetros não apresentam uma tendência em contribuir positiva ou negativamente para a estabilidade coloidal (PEREIRA, 2015).

5.1.2 Avaliação das características do filme polimérico

Durante o processo de formação de filme polimérico, a partir das dispersões, ocorre a coalescência das partículas e a migração dos tensoativos livres no sistema para superfície, de forma a influenciar as propriedades do filme polimérico curado (CANON e PETHRICK, 1999) (SUZUKI e MURAOK, 1989).

A formação de filme de dispersões poliméricas possui três etapas básicas, sendo elas (I) evaporação da água e, conseqüentemente, aumento da concentração das partículas; (II) deformação das partículas por forças capilares atrativas e, por fim, (III) ocorre interdifusão das partículas por coalescência.

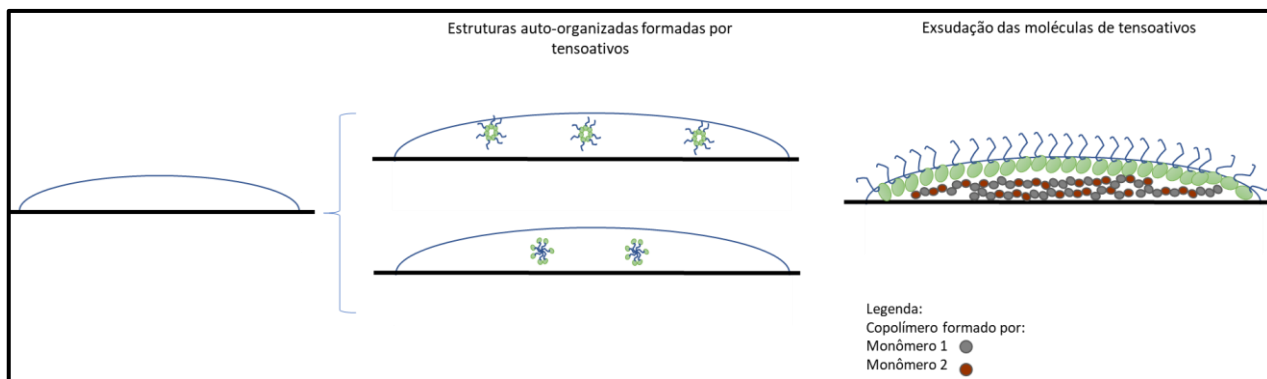
Figura 18. Esquema de formação de filme de dispersões poliméricas segundo o modelo de três estágios de Vanderhoff: I – evaporação do solvente e início do empacotamento das partículas; II – Deformação das partículas por forças capilares e III – coalescência por interdifusão.



Fonte: (MISCHKE, 2010)

Enquanto isso, a orientação das moléculas de tensoativos é alterada para que diminua a energia do sistema, de forma que a cauda apolar do tensoativo tende a direcionar-se para a interface filme – ar. Contudo, também é possível que haja a formação de estruturas auto-organizadas, o que gera defeitos de filmes, como crateras e olho-de-peixe, tornando o filme mais suscetível a interação com água ou outras substâncias (Figura 19) (MISCHKE, 2010).

Figura 19. Representação esquemática do filme formado (à esquerda); de estruturas auto-organizadas que podem ser formadas no processo de formação de filme, gerando defeitos no filme formado (ao centro) e organização da cauda apolar das moléculas de tensoativos na interface filme – ar (à direita).



Fonte: Autoral

5.1.2.1 Avaliação da energia livre de superfície

A energia livre de superfície dos filmes poliméricos foi determinada com base no ângulo de contato do avanço da água e do diiodometano (Tabela 8). A histerese do ângulo de contato ($\Delta\theta$) foi medida para ambos os líquidos, sendo que para água os valores ficaram abaixo de 10° , indicando homogeneidade da superfície dos filmes. Apesar dos valores de $\Delta\theta$ para diiodometano terem sido maiores que 10° , os valores de ângulos de contato de avanço (θ_a) para diiodometano foram utilizados para cálculo dos valores de energia superficial para avaliar possíveis efeitos dos tipos de tensoativos utilizados nas sínteses.

Tabela 8. Valores experimentais dos ângulos de contato de avanço (θ_a), recesso (θ_r) e histerese calculada ($\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$) para água (H_2O) e diiodometano (CH_2I_2)

	θ_a H_2O (°)	θ_r H_2O (°)	$\Delta\theta$ H_2O (°)	θ_a CH_2I_2 (°)	θ_r CH_2I_2 (°)	$\Delta\theta$ CH_2I_2 (°)
1C _{50:50}	64,2 ± 2,1	60,0 ± 1,2	4,2	47,3 ± 3,4	24,1 ± 1,0	23,2
2C _{50:50}	48,3 ± 1,3	41,1 ± 1,1	7,2	57,6 ± 3,0	33,0 ± 1,2	24,6
3C _{50:50}	26,6 ± 4,9	18,3 ± 2,6	8,3	46,9 ± 5,5	21,5 ± 2,5	25,4
4C _{50:50}	50,7 ± 2,0	43,3 ± 9,0	7,4	35,0 ± 5,2	16,5 ± 2,5	18,5
5C _{50:50}	63,4 ± 0,2	64,0 ± 0,7	0,6	44,3 ± 6,9	22,6 ± 4,6	21,7

A Tabela 9 mostra os valores de γ_s e as componentes dispersiva (γ_s^d) e polar (γ_s^p) correspondentes. O valor de energia livre de superfície, γ_s , que mais se aproxima da dispersão 1C_{50:50} foi o encontrado para o filme formado pela dispersão 5C_{50:50}. O que pode indicar que na dispersão 1C_{50:50}, o comportamento dos tensoativos durante a coalescência do filme é similar ao da dispersão 5C_{50:50}, com aumento sutil da parte dispersiva deste em relação ao 1C_{50:50}.

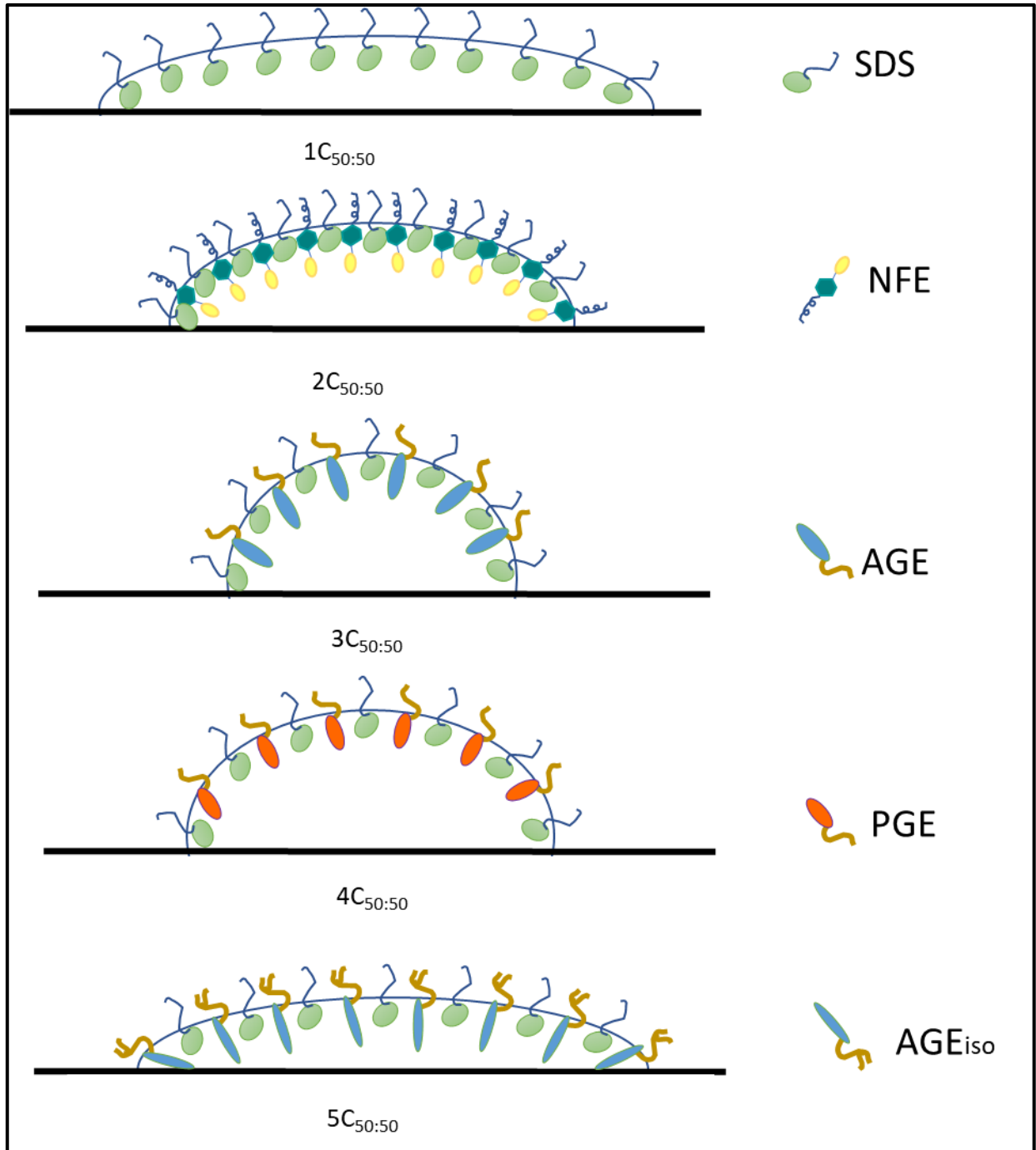
Nenhum dos filmes formados apresenta valores próximos ao de energia livre de superfície do filme da dispersão 2C_{50:50}, que apresenta o menor valor de γ_s^d . Os valores encontrados para os filmes, cujas dispersões foram estabilizadas com tensoativos a base de alquil poliglicol éter etoxilado, são os mais elevados. Entretanto, observou-se que para o filme da dispersão 3C_{50:50}, cujo tensoativo é uma blenda entre álcool graxo etoxilado e alquil poliglicol éter as medidas das partes dispersiva e polar apresentam valores próximos entre si e a contribuição polar é a maior da série. O mesmo não ocorre para o filme da dispersão 4C_{50:50}, que também utiliza tensoativo com alquil poliglicol éter (PGE).

Tabela 9. Valores calculados de energia livre de superfície, γ_s e as componentes dispersiva (γ_s^d) e polar (γ_s^p) para os filmes poliméricos formados a partir das dispersões estireno-acrílicas C_{50:50}

	γ_s (mJ/m ²)	γ_s^d (mJ/m ²)	γ_s^p (mJ/m ²)
1C_{50:50}	47,36	35,74	11,62
2C_{50:50}	54,07	29,96	24,11
3C_{50:50}	68,87	36,00	32,87
4C_{50:50}	60,57	45,05	15,52
5C_{50:50}	48,82	37,37	11,45

A variação encontrada corrobora com a proposta de que organização dos tensoativos não-iônicos na superfície ocorre de forma diferenciada para cada tipo de estrutura. (Figura 20)

Figura 20. Esquemática da organização dos tensoativos não-iônicos nos filmes poliméricos formados a partir das dispersões estireno-acrílicas $C_{50:50}$ e o impacto na energia livre de superfície.



Fonte: Autoral

5.1.2.2 Avaliação da temperatura de transição vítrea, T_g

Os valores das temperaturas de transição vítreas teóricos, T_g , foram calculados seguindo a Equação de Fox, sendo o mesmo valor de $3,4^\circ\text{C}$ para todas as dispersões considerando que todo monômero adicionado tenha sido convertido na cadeia polimérica.

Os valores de temperatura de transição vítrea experimentais, $T_{g\text{EXP}}$, sugerem que parte dos monômeros não reagiram para a formação do polímero (Tabela 10). Isto pode ocorrer por uma somatória de fatores, tais como a perda pelo sistema de polimerização aberto, ou seja, não pressurizado; teor de iniciador; temperatura de processo; constante de homopolimerização e de copolimerização (ODIAN, 2004) (DALVIN, 2012) (GILBERT, 1995).

Desta forma, com base nos valores experimentais, a porcentagem de monômeros que reagiu foi calculada. Observou-se que, quanto maior a $T_{g\text{EXP}}$, menor o teor de acrilato de n-butila convertido, o que condiz com o esperado, uma vez que este é um monômero utilizado para conferir ao filme maior plasticidade por possuir baixo valor de T_g (-58°C). Seguindo a mesma lógica, quanto maior a $T_{g\text{EXP}}$, maior a quantidade de estireno presente no filme. O estireno, além de possuir T_g elevada (100°C), confere dureza e maior brilho ao filme pela presença do anel aromático. Filmes formados com dispersão 5C_{50:50} apresentaram T_g mais próxima da T_g da dispersão padrão (2C_{50:50}). Uma observação a ser feita é que apesar de inicialmente o meio reacional conter razão em massa 50:50, os resultados da Tabela 8 mostraram maior conversão de monômero estireno do que acrilato de n-butila, evidenciando a maior reatividade do estireno frente ao acrilato de n-butila. Esta tendência está de acordo com as taxas de reatividade do estireno e do n-butil acrilato como sendo 0.79 e 0.25, respectivamente (KOSTANSKI e HAMIELEC, 1992).

Tabela 10. Valores experimentais de T_g (T_{gEXP}) e fração em massa dos monômeros que levam aos valores de T_g determinados experimentalmente. Inicialmente a composição monomérica reacional foi 50% estireno e 50% acrilato de n-butila.

	T_{gEXP} (°C)	W_{STY} (%)	W_{n-BA} (%)
1C_{50:50}	20,9	61,4	38,6
2C_{50:50}	19,1	60,2	39,8
3C_{50:50}	16,1	58,3	41,7
4C_{50:50}	16,6	58,7	41,3
5C_{50:50}	17,7	59,4	40,6

5.1.2.3 Avaliação das imagens de microscopia óptica

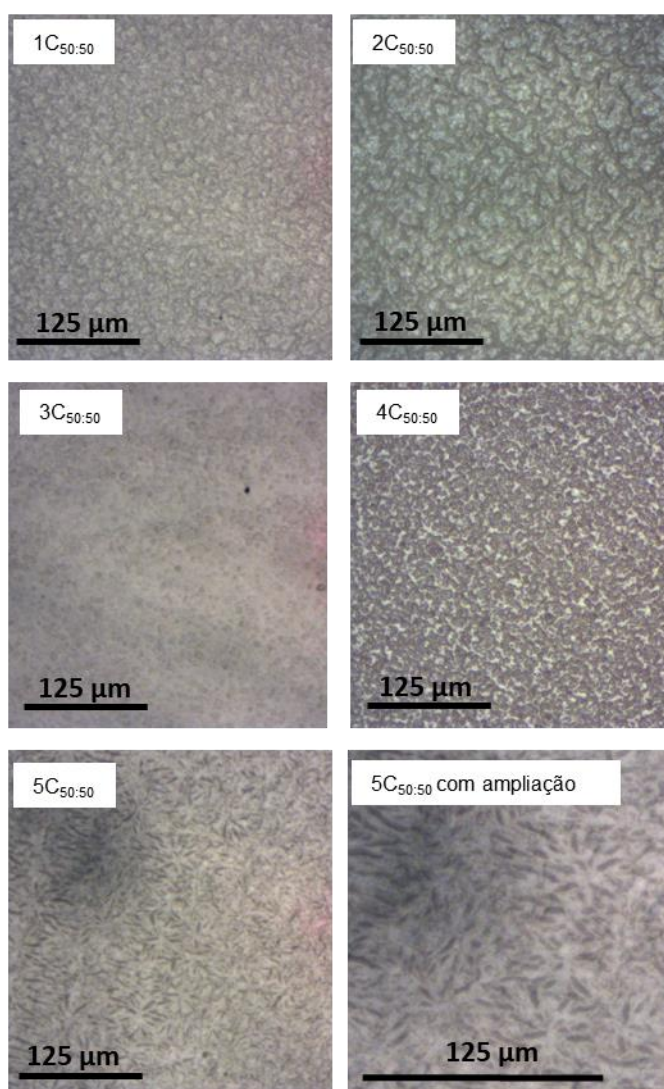
As imagens de microscopia ótica dos filmes poliméricos mostraram o efeito de iridescência que pode ser atribuído à presença do anel aromático do estireno (CARDOSO, LEITE, ZANIQUELLI e GALEMBECK, 1998) (DUSHKIN, NAGAYAMA, MIWA, e KRALCHEVSKYT, 1993).

Os filmes formados pelas dispersões 1C_{50:50}, 2C_{50:50} apresentaram aspecto de filme enrugado, sendo que no último este efeito foi mais intenso. O filme formado com 3C_{50:50} apresentou maior homogeneidade em relação aos demais, mas com pequenas depressões. O filme 4C_{50:50} apresentou sítios, onde possivelmente pode-se encontrar uma menor concentração dos polímeros ou um ponto de menor homogeneidade no filme formado, talvez indicando uma cratera, efeito este conhecido com um dos defeitos em filmes em que ocorre repelência durante sua coalescência. E, por fim, o filme formado com a dispersão 5C_{50:50} apresentou organização de bastonetes em uma fase contínua, sugerindo auto associação dos segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos em regiões bem definidas (Figura 21).

Ensaio de microscopia de fluorescência não mostraram contraste entre os bastonetes e a fase contínua. Esperava-se ver algum contraste pela presença dos

anéis aromáticos do estireno, mas a resolução do microscópio utilizado não permitiu identificar emissão de fluorescência a partir de domínios estruturados no filme.

Figura 21. Imagens realizadas com microscópio ótico para os filmes das dispersões poliméricas estireno-acrílicas C_{50:50}



As T_{gEXP} dos filmes 3C_{50:50} e 4C_{50:50} foram os menores valores encontrados, indicando maior teor de acrilato de n-butila no polimérico formado. Estes foram os filmes com maior homogeneidade em sua extensão. Em ambos também há a presença de tensoativos não-iônicos a base de alquil poliglicol éter etoxilado, sendo que o tensoativo utilizado no 4C_{50:50} possui maior cadeia carbônica do que o utilizado na dispersão 3C_{50:50}.

Com base nos resultados de estabilidade coloidal, a dispersão mais próxima da dispersão padrão foi a 5C_{50:50}. O filme formado a partir desta dispersão foi o que apresentou T_g mais próxima à T_g do filme da dispersão padrão e apresentou estruturas interessantes, que remetem a estruturas organizadas.

Os filmes formados a partir das dispersões poliméricas deste conjunto poderiam ser avaliados para uso em tinta, por exemplo, porém a ausência de monômeros funcionais influencia na performance final da tinta.

5.1.3 Conclusões parciais – Sistemas poliméricos com 50% de monômero de estireno e 50% de acrilato de n-butila, C_{50:50}

Os valores de potencial zeta para todos os sistemas indicam boa estabilidade eletrostática e a variação dos valores pode ser atribuída à organização dos tensoativos na micela mista, de forma que o sistema com NFE apresenta valor mais próximo ao branco e as três dispersões com as propostas de tensoativos APEO-free apresentaram valores similares, indicando também auto-organização similar nas micelas mistas.

A dispersão 5C_{50:50} apresentou o maior valor de D_H e a maior estabilidade coloidal frente às soluções salinas, mesmo com potencial zeta similar as dispersões 3C_{50:50} e 4C_{50:50}. O filme formado a partir desta dispersão apresentou aspecto diferenciado sob o olhar do microscópio óptico, com orientação de bastonetes. Essa auto-organização pode indicar que a presença de um maior número de grupos EO influencia no processo de compactação e coalescência das partículas para a formação de filme. O valor de energia livre de superfície medida com este filme foi o mais próximo do valor medido para o filme formado a partir do branco, 1C_{50:50}.

Em relação ao filme formado, todos apresentam boa formação de filme, isto é, filmes coesos, conforme esperado considerando a T_g teórica e os valores experimentais encontrados para transição com maior intensidade, sendo que também foi possível observar transições com menor intensidade, indicando a presença de homopolímeros de estireno ou copolímeros formados majoritariamente por estireno, que possui maior reatividade frente ao acrilato de n-butila.

O filme formado pela dispersão 1C_{50:50} apresentou opacidade frente aos demais filmes, o que pode estar relacionado com efeitos difusionais durante a formação do filme.

5.2 Resultados para o grupo de experimentos utilizando a composição monomérica de 30% de estireno e 70% de acrilato de n-butila, C_{30:70}

A Tabela 11 mostra os valores de raio hidrodinâmico (D_H), polidispersidade (PDI) potencial zeta (ζ -Pot), teor de materiais não-voláteis (%_{NV}) e densidade numérica de partículas (N_p) determinados para dispersões estireno- acrilato de n-butila com proporção 30:70 na composição monomérica, com os diferentes emulsificantes.

Tabela 11. Teor de materiais não-voláteis (%_{NV}), raio hidrodinâmico (D_H), polidispersidade (PDI), potencial zeta (ζ -Pot) e densidade numérica de partículas (N_p) determinados para as dispersões estireno-acrílicas com proporção 30:70 na composição monomérica, com os diferentes tensoativos.

	Tensoativos	Teor de não-voláteis (%)	D_H (nm)	PDI (nm)	ζ -Pot (mV)	N_p (partícula/mL)
1C _{30:70}	SDS	40,5	79,8 ± 0,5	0,05 ± 0,05	-48,7 ± 2,4	1,52 x 10 ¹⁷
2C _{30:70}	SDS + NFE	43,8	80,5 ± 0,8	0,16 ± 0,02	-54,0 ± 0,6	1,65 x 10 ¹⁷
3C _{30:70}	SDS + AGE+PGE	41,8	67,0 ± 0,9	0,08 ± 0,01	-47,5 ± 1,5	2,65 x 10 ¹⁷
4C _{30:70}	SDS + PGE	37,8	86,3 ± 1,2	1,20 ± 0,19	-53,7 ± 2,8	1,12 x 10 ¹⁷
5C _{30:70}	SDS + AGE _{ISO}	33,6	67,3 ± 0,4	0,05 ± 0,01	-48,3 ± 0,9	2,11 x 10 ¹⁷

Nota: SDS = dodecil sulfato de sódio; NFE = nonilfenol etoxilado; AGE = álcool graxo etoxilado; PGE = poliglicol éter, AGEiso = álcool graxo etoxilado isotridecanol.

Todos os raios hidrodinâmicos, D_H , determinados experimentalmente apresentam valores menores do que os respectivos para as dispersões cuja proporção monomérica era 50:50. A maior presença de acrilato de n-butila, que é mais hidrofílico do estireno, propiciou uma melhor partição do monômero no meio aquoso, fazendo com que houvesse um maior número de sítios de polimerização, elevando os valores de N_p . Além disso, a redução do teor de estireno, reduziu o fator impedimento estérico. Os tensoativos e a proporção utilizada foi a mesma para ambos os conjuntos.

Comparando a dispersão estabilizada apenas com o tensoativo aniônico SDS, 1C_{30:70}, com a dispersão padrão, contendo nonil fenol etoxilado 4EO além o SDS, o D_H pode ser considerado com mesmo tamanho, o que sugere que a presença do nonil fenol etoxilado neste sistema não influencia neste parâmetro, assim como a densidade numérica de partículas, N_p .

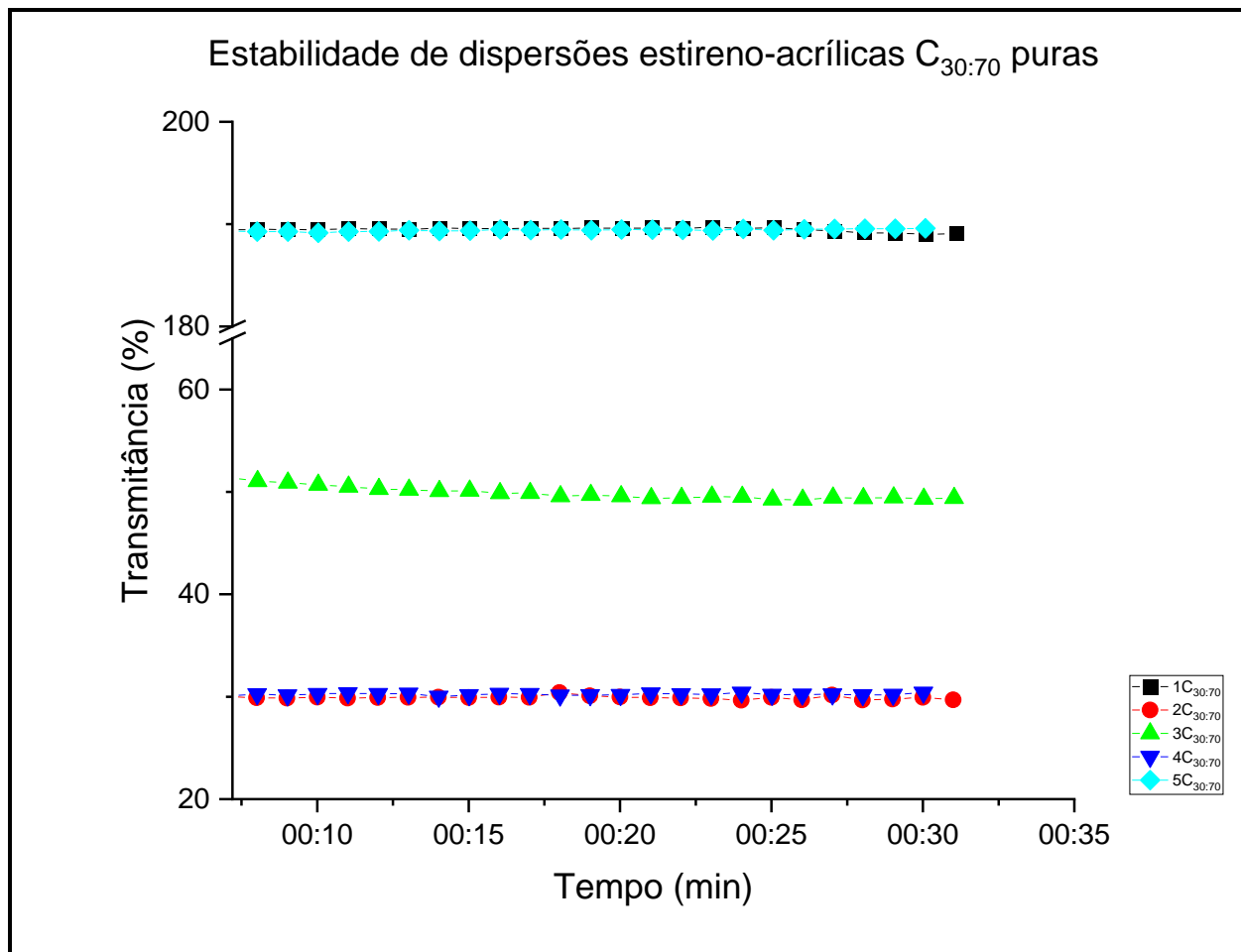
As dispersões estabilizadas com álcool graxo etoxilado, 3C_{30:70} e 5C_{30:70} foram as que apresentaram menor D_H e maior N_p , mas ainda assim na mesma ordem de grandeza que as demais dispersões. Os valores de potencial ζ para estas dispersões foram similares ao da dispersão 1C_{30:70}.

A dispersão 4C_{30:70} apresentou maior D_H e potencial ζ similar ao da dispersão padrão, 2C_{30:70}. Este comportamento pode indicar a influência da estrutura do tensoativo na organização micelar (SHILOACH, e BLANKSCHTEIN, 1998) (KRALCHEVESKY, DANOV, e ANACHKOV, 2014).

5.2.1 Avaliação de estabilidade coloidal

O comportamento observado para as dispersões desde conjunto em ausência de sais mostrou que todas as dispersões são estáveis ao longo de aproximadamente 30 minutos. Essa estabilidade é explicada pelos altos valores em módulo do potencial ζ .

Figura 22. Gráfico de estabilidade avaliado pelo LumReader das dispersões estireno-acrílicas puras do conjunto $C_{30:70}$, 600nm, de 25°C a 30°C, por 30min.



Frente à solução de NaCl 1,0 mol/L, a dispersão 5 $C_{30:70}$ apresentou grande diminuição de transmitância, enquanto as transmitâncias das outras se mantiveram constantes (Figura 23). Esta variação significativa pode indicar que a estabilidade da dispersão é diretamente afetada pela ausência de tensoativo não-iônico AGEiso. A mesma tendência foi observada para os experimentos na presença de $CaCl_2$ 1,0 mol/L (Figura 24).

Figura 23. Gráfico de estabilidade avaliado pelo LumReader das dispersões estireno-acrílicas do conjunto C_{30:70} em presença de NaCl 1,0 mol/L 600nm, de 25°C a 30°C, por 35min.

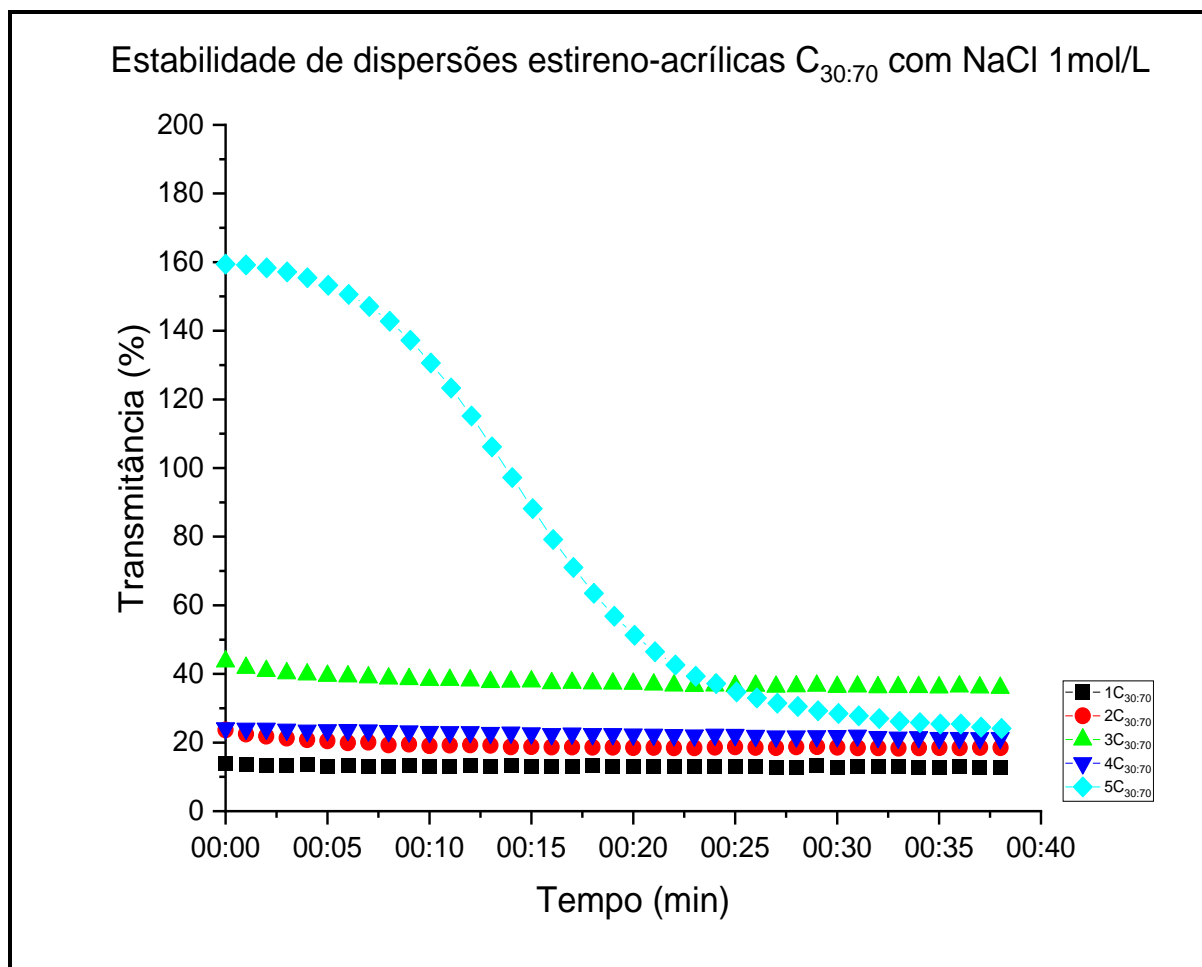
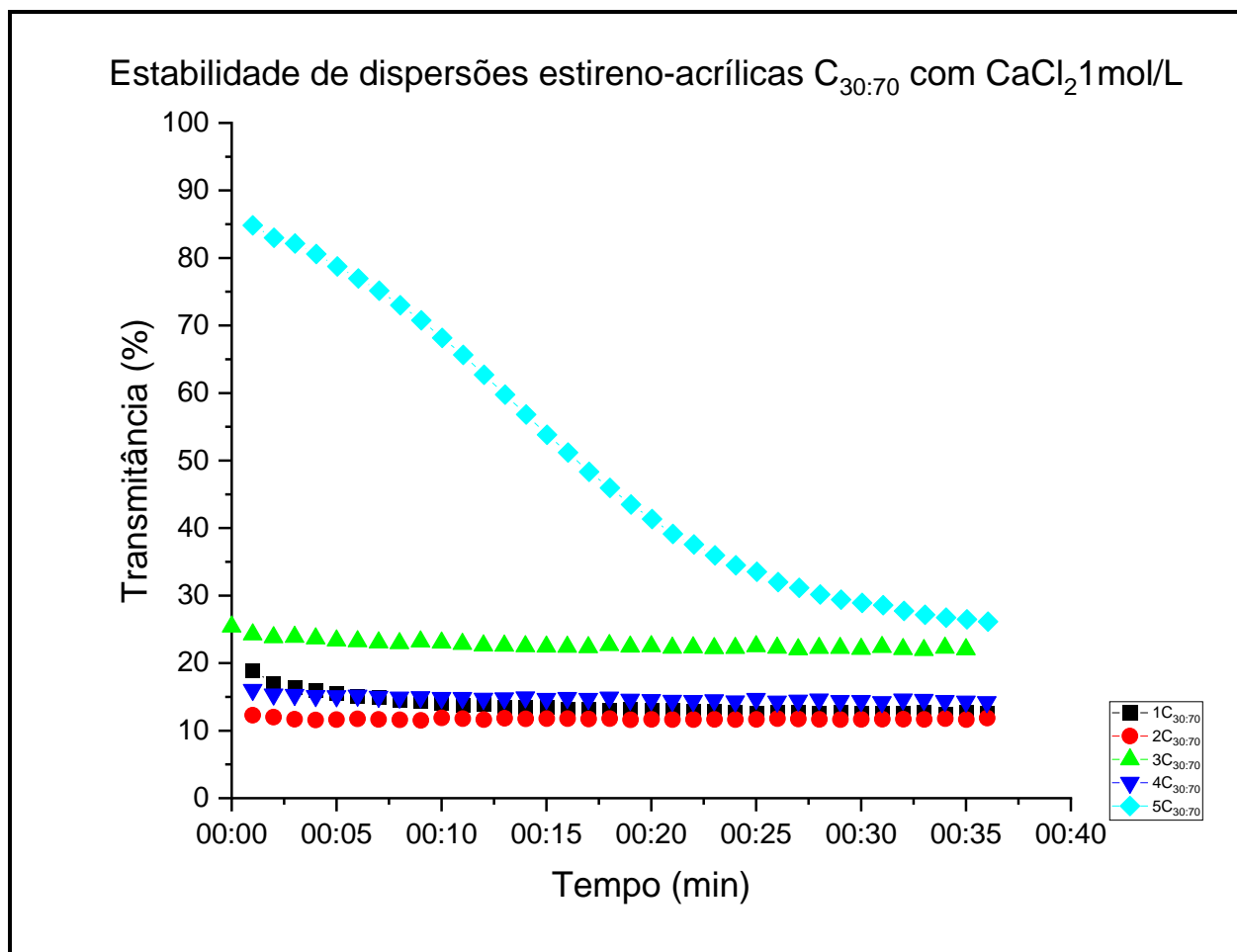


Figura 24. Gráfico de estabilidade avaliado pelo LumReader das dispersões estireno-acrílicas do conjunto $C_{50:50}$ em presença de CaCl_2 1,0 mol/L 600nm, de 25°C a 30°C, por 35min.



A Tabela 12 relaciona os valores de transmitância das leituras deste conjunto de análises. As dispersões 2 $C_{30:70}$ (NFE) e 4 $C_{30:70}$ (PGE) apresentaram valores similares de ζ -Pot, -54mV e -53,7mV, respectivamente. Entretanto, com a adição dos sais às dispersões, a resposta do PGE conseguiu minimizar a perturbação na dupla camada elétrica. As dispersões 3 $C_{30:70}$ (AGE) e 5 $C_{30:70}$ (AGEiso) apresentaram menor estabilidade frente às demais e possuem valor de ζ -Pot próximos entre si, -47,5mV e -48,3mV e virtualmente iguais ao branco 1 $C_{30:70}$ com -48,7mV.

Para esta composição monomérica, a dispersão 5 $C_{30:70}$, com AGEiso, apresentou a maior variação dentre as dispersões com tensoativo não-iônico, incluindo o padrão, com NFE.

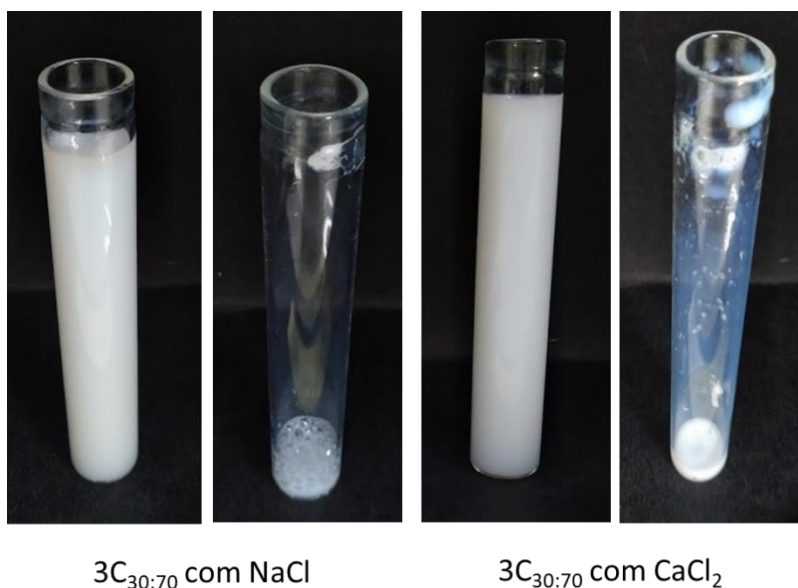
Tabela 12. Comparação das variações dos dados de transmitância para os sistemas C_{50:50} na ausência e na presença de sais.

Sistema	Blenda de tensoativo	Transmitância média (%) do sistema na ausência de sais	Transmitância média (%) na presença de 1mL de NaCl 1mol/L	Transmitância média (%) na presença de 1mL de CaCl ₂ 1mol/L
1C _{30:70}	SDS	190	13 – 12	19 – 12
2C _{30:70}	SDS + NFE	30	23 – 18	12
3C _{30:70}	SDS + AGE	50	46 – 36	25 – 22
4C _{30:70}	SDS + PGE	30	24 – 21	16 – 14
5C _{30:70}	SDS + AGE _{iso}	190	160 – 24	85 – 26

Avaliando o conjunto de curvas obtidos, a dispersão 3C_{30:70} foi a que apresentou menor variação nas diferentes situações analisadas, indicando ser o sistema com melhor estabilidade. Para este conjunto de dados, também não houve correlação entre os dados de estabilidade, D_H e teor de não-voláteis.

A Figura 25 mostra fotografias de tubos com dispersão 3C_{30:70} na presença de NaCl 1,0 mol/L e CaCl₂ 1,0 mol/L após as medidas de transmitância ao longo de aproximadamente 40 min.

Figura 25. Fotografia de tubos contendo dispersão 3C_{30:70} na presença de NaCl 1,0 mol/L e CaCl₂ 1,0 mol/L após as medidas de transmitância ao longo de aproximadamente 35min.



5.2.2 Avaliação das características do filme polimérico formado

5.2.2.1 Avaliação de temperatura de transição vítrea, T_g.

No tocante à determinação de temperatura de transição vítrea, T_g, não foi possível determinar de dois sistemas, por possivelmente estar abaixo do limite de detecção do equipamento. O valor teórico para esta composição monomérica foi de -22°C. Quanto menor o valor da T_g, mais pegajoso fica o filme, causando a impressão de que o filme ainda não está totalmente curado/formado. No outro oposto, os filmes cujo valor de T_g é elevado, sem o uso de coalescente, como glicóis, ficam com aspecto quebradiço, por não formar um filme homogêneo (CANON e PETHRICK, 1999) (MISCHKE, 2010).

Os valores experimentais foram tratados conforme explicado previamente, para o conjunto cuja composição monomérica foi de 50:50 e os dados apresentados na tabela 13. Apesar de estar em menor proporção, os resultados para 1C_{30:70} e 5C_{30:70} indicam novamente o domínio de poliestireno devido a sua maior reatividade frente ao acrilato de n-butila. Para o filme formado pela dispersão 5C_{30:70}, é possível que o valor encontrado esteja relacionado a uma região com alta concentração de estireno em

detrimento de acrilato de n-butila, da mesma forma, é esperado que haja outro valor abaixo do limite de detecção.

Para os filmes das dispersões 2C_{30:70} e 4C_{30:70}, o aspecto obtido foi de alta pegajosidade, indicando valores negativos de T_g. A rampa de aquecimento para a determinação das T_g dos conjuntos com maior teor de acrilato de n-butila foi de 5°C/min, o que, por um lado, promove o deslocamento da curva, otimizando o recurso utilizado, mas por outro, aumenta os ruídos na análise.

Tabela 13. Valores experimentais de T_g (T_{gEXP}) e fração em massa dos monômeros calculadas para os valores de T_g determinados experimentalmente. Inicialmente a composição monomérica reacional foi 30% estireno e 70% acrilato de n-butila.

	T_{gEXP} (°C)	W_{STY} (%)	W_{n-BA} (%)
1C_{30:70}	-5,7	43,1	56,9
2C_{30:70}	-2,2	45,8	54,2
3C_{30:70}	-9,3	40,4	59,6
4C_{30:70}	-7,9	41,5	58,5
5C_{30:70}	-6,6	42,4	57,6

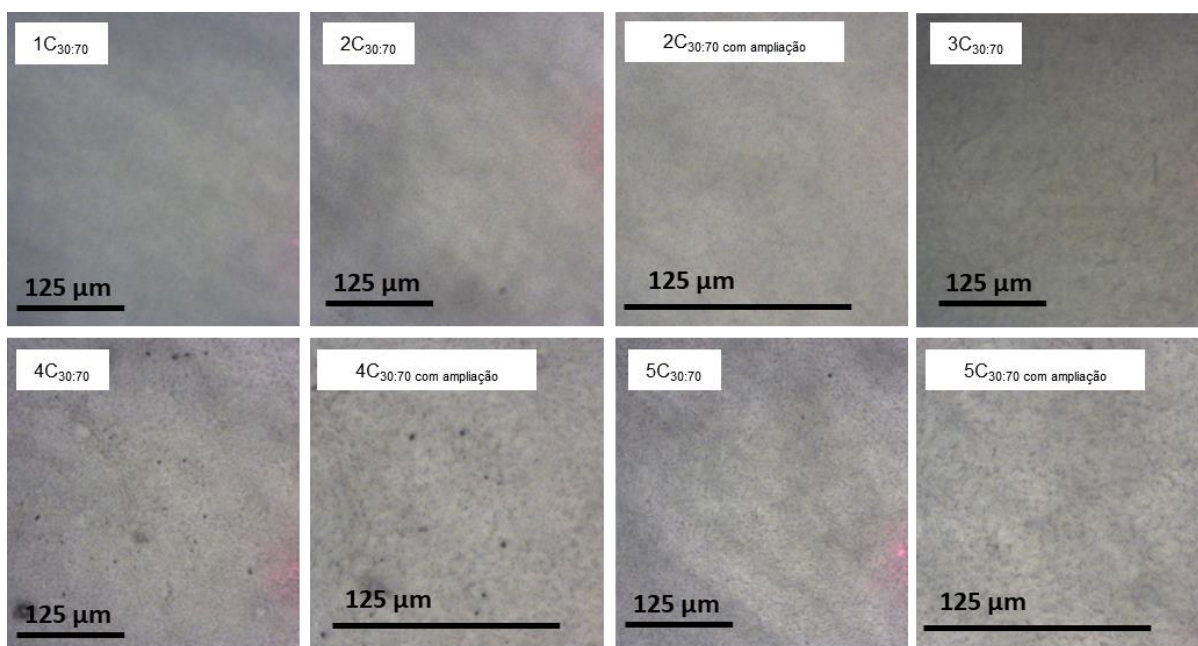
As curvas apresentaram uma sutil transição próximo à 100°C (entre 97 e 107°C), como ambos os monômeros foram adicionados simultaneamente durante o processo, a formação de estruturas do tipo core-shell não são esperadas, sendo assim, a maior probabilidade para explicar o aparecimento desta segunda transição é a presença centralizada de homopolímeros, que pode ser na forma de coágulos dispersos no meio formados majoritariamente por estireno (MISCHKE, 2010).

5.2.2.2 Avaliação das imagens de microscopia óptica

As imagens obtidas pela microscopia óptica (Figura 26) indicam filmes uniformes para as amostras $1C_{30:70}$ e $2C_{30:70}$. Já as amostras $4C_{30:70}$ e $5C_{30:70}$ apresentaram sítios que podem indicar ausência de material (TZITZINOU, JENNESON, CLOUGH, KEDDIEA, LU, ZHDAN, TREACHER e SATGURU, 1999).

A imagem da amostra $3C_{30:70}$ apresentou um comportamento de transição entre as demais, nem tão homogêneo como as primeiras, tampouco com pontos como as duas últimas.

Figura 26. Imagens realizadas com microscópio ótico para os filmes das dispersões poliméricas estireno-acrílicas 30:70



Visto que nem todos os filmes formados a partir deste conjunto de dispersões coloidais foram homogêneos, não foi possível realizar as medidas de ângulo de contato para determinação da energia livre de superfície.

5.2.1 Conclusões parciais - sistemas poliméricos com 30% de monômero de estireno e 70% de acrilato de n-butila, C_{30:70}

Para este segundo sistema avaliado, o potencial zeta das dispersões 2C_{30:70} e 4C_{30:70} ficaram similares e menor do que o valor do branco, 1C_{30:70}. Indicando maior presença do tensoativo aniônico na dupla camada elétrica. Já os valores das dispersões 3C_{30:70} e 5C_{30:70} ficaram próximos ao valor do branco.

Comparando estes resultados com os dados do conjunto anterior, C_{50:50}, todos os valores estão maiores, porém não seguindo a mesma tendência que os tensoativos não-iônicos apresentaram para a proporção monomérica 50% estireno e 50% de acrilato de n-butila, o que pode indicar que, dependendo da reatividade do monômero trabalhado, a forma como os tensoativos se organizam no espaço não necessariamente será igual, considerando as mesmas quantidades de tensoativo disponível. Interessante observar que para este conjunto de dispersões, as que apresentaram os maiores D_H também apresentaram os menores valores de potencial-zeta, esta tendência não foi observada para o conjunto C_{50:50}.

Em relação a estabilidade das dispersões, as dispersões 3C_{30:70} e 4C_{30:70}, com AGE e PGE, respectivamente, apresentaram os melhores resultados, isto é, a menor variação em relação ao valor lido das dispersões controle. Estes tensoativos apresentaram bons resultados para o conjunto C_{50:50} porém o AGEiso foi o que conferiu maior estabilidade para os sistema C_{50:50}. Assim, pode-se supor que a composição monomérica impacta na performance do tensoativo, possivelmente pelas diferentes interações intermoleculares que ocorrem no meio, no ambiente interno e externo às micelas.

Devido às baixas T_g destas dispersões, todos os filmes ficaram com alta pegajosidade e repelência aos substratos aos quais elas foram aplicadas (folha de acetato e placa de vidro). Esta característica é desejável para adesivos e tintas arquitetônicas com propriedade auto-limpante. Os gráficos das T_g também indicam transições com menor intensidade em temperaturas elevadas, sugerindo que há presença de oligômeros ricos em estireno, monômero com maior reatividade e menor solubilidade em água do que do acrilato de n-butila.

As imagens de microscopia ótica indicam filmes coesos e, assim como para o filme formado com a dispersão 5C_{50:50}, a imagem 5C_{30:70} apresenta estruturas em formato de bastonetes.

5.3 Resultados para o grupo de experimentos utilizando a composição monomérica de 30% de metacrilato de metila e 70% de acrilato de n-butila, C_{30MMA:70nBA}

Os resultados obtidos do conjunto de copolímeros sintetizados estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14. Teor de materiais não-voláteis (%_{NV}), raio hidrodinâmico (D_H), polidispersidade (PDI), potencial zeta (ζ -Pot) e densidade numérica de partículas (Np) determinados para as dispersões acrílicas (MMA e nBA) com proporção 30:70 na composição monomérica, com os diferentes tensoativos

	Tensoativos	Teor de não-voláteis (%)	D_H (nm)	PDI (nm)	ζ -Pot (mV)	Np (partícula/mL)
1C_{30MMA:70nBA}	SDS	40,8	62,1 ± 0,3	0,12 ± 0,02	-57,0 ± 1,7	3,25 x 10 ¹⁷
2C_{30MMA:70nBA}	SDS + NFE	38,9	79,6 ± 0,8	0,08 ± 0,01	-53,2 ± 1,0	1,46 x 10 ¹⁷
3C_{30MMA:70nBA}	SDS + AGE+PGE	42,1	61,3 ± 0,3	0,08 ± 0,01	-79,5 ± 1,2	3,49 x 10 ¹⁷
4C_{30MMA:70nBA}	SDS + PGE	42,1	77,1 ± 1,0	1,0 ± 0,1	-75,6 ± 0,5	1,75 x 10 ¹⁷
5C_{30MMA:70nBA}	SDS + AGE _{iso}	35,6	75,5 ± 0,8	0,12 ± 0,02	-53,2 ± 1,0	1,58 x 10 ¹⁷

Nota: SDS = dodecil sulfato de sódio; NFE = nonilfenol etoxilado; AGE = álcool graxo etoxilado; PGE = poliglicol éter, AGE_{iso} = álcool graxo etoxilado isotridecanol.

Dos três conjuntos sintetizados, este foi o que apresentou maiores valores de N_p e menores D_H , porém o PDI e o potencial ζ estão na mesma faixa que os demais. Os valores de não-voláteis estão próximos aos demais conjuntos.

Comparando os valores de N_p e de D_H obtidos para 30:70 (MMA e nBA) e 30:70 (STY e nBA), os maiores valores de N_p observados para o primeiro sistema provavelmente são devido a maior solubilidade dos monômeros MMA em água do que a do estireno, favorecendo um maior número de núcleos de polimerização. A 298 K os valores de solubilidade metacrilato de metila e do estireno em água são 1,5g/100g e 0,03g/100g, respectivamente (Tabela 1).

5.3.1 Avaliação de estabilidade coloidal

As emulsões preparadas com os diferentes tensoativos apresentaram comportamento similar em presença dos sais, sendo que, conforme esperado, a desestabilização com CaCl_2 1,0 mol/L foi mais acentuada do que com NaCl 1,0 mol/L. Novamente, o aumento de força iônica na presença de CaCl_2 1,0 mol/L levou à compressão da camada difusa de forma mais efetiva que aquela causa pela presença de NaCl 1,0 mol/L, desestabilizando o sistema. Não foi possível realizar a análise da amostra sem tensoativo não-iônico, pois a coagulação polimérica foi imediata, formando um coágulo no tubo.

As partículas da dispersão polimérica 3C_{30MMA:70nBA} apresentaram os menores valores de tamanho e PDI, maior valor em módulo de potencial- ζ e não apresentaram variação de transmitância ao longo de 40 min, na presença de sais. As partículas da dispersão 5C_{30MMA:70nBA} apresentaram o maior valor de PDI e menor valor em módulo de potencial- ζ , mas também não apresentaram variação de transmitância ao longo de 40 min, na presença de sais. Entretanto, todas dispersões apresentaram valores de potencial- ζ dentro do considerado estável na literatura, o que explica a boa estabilidade coloidal observada (Figuras 27, 28 e 29).

Figura 27. Gráfico de estabilidade avaliado pelo LumReader das dispersões acrílicas puras em ausência de sais do conjunto $C_{30MMA:70nBA}$, 600nm, de 25°C a 30°C, por 40min.

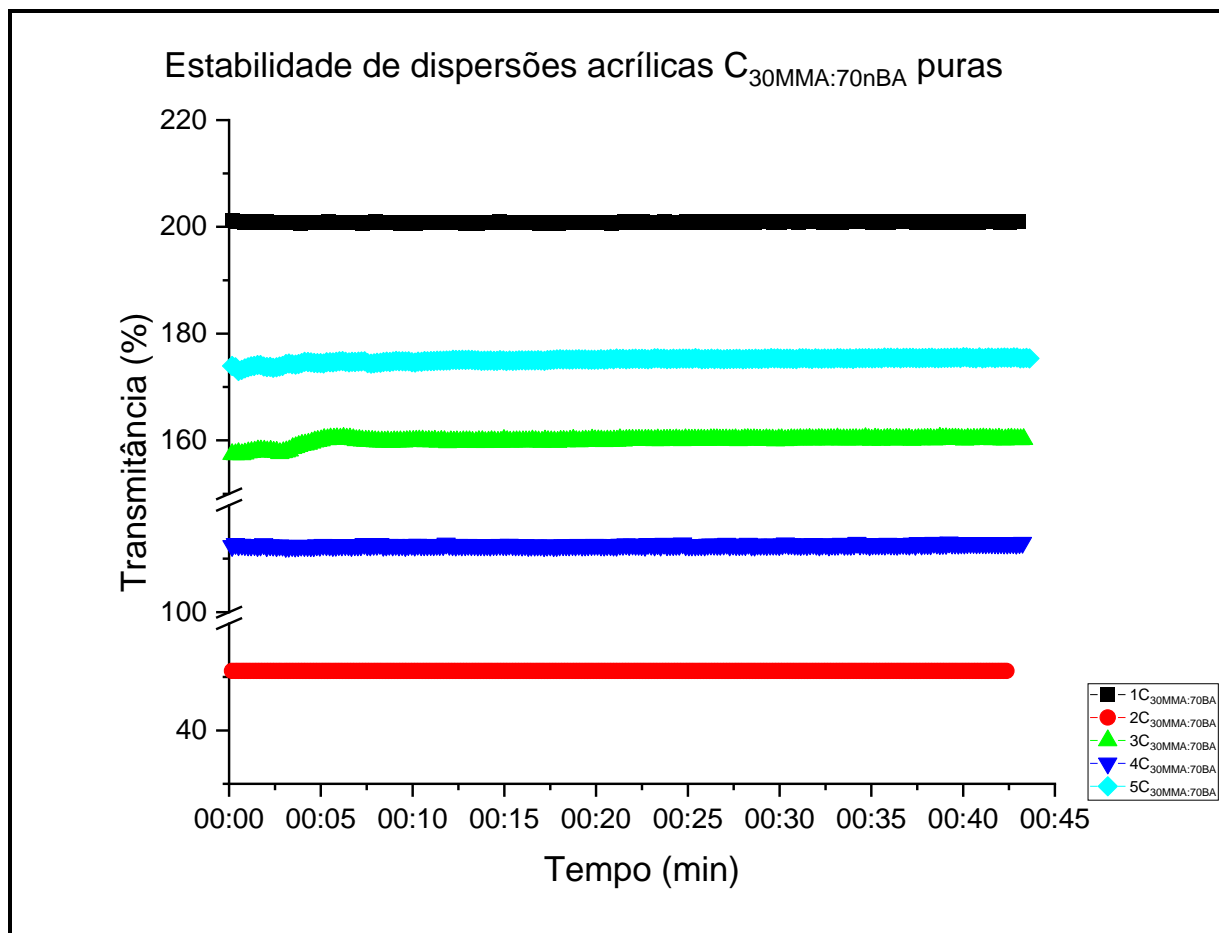


Figura 28. Gráfico de estabilidade avaliado pelo LumReader das dispersões acrílicas puras em presença de NaCl 1,0 mol/L do conjunto $C_{30MMA:70nBA}$, 600nm, de 25°C a 30°C, por 40min.

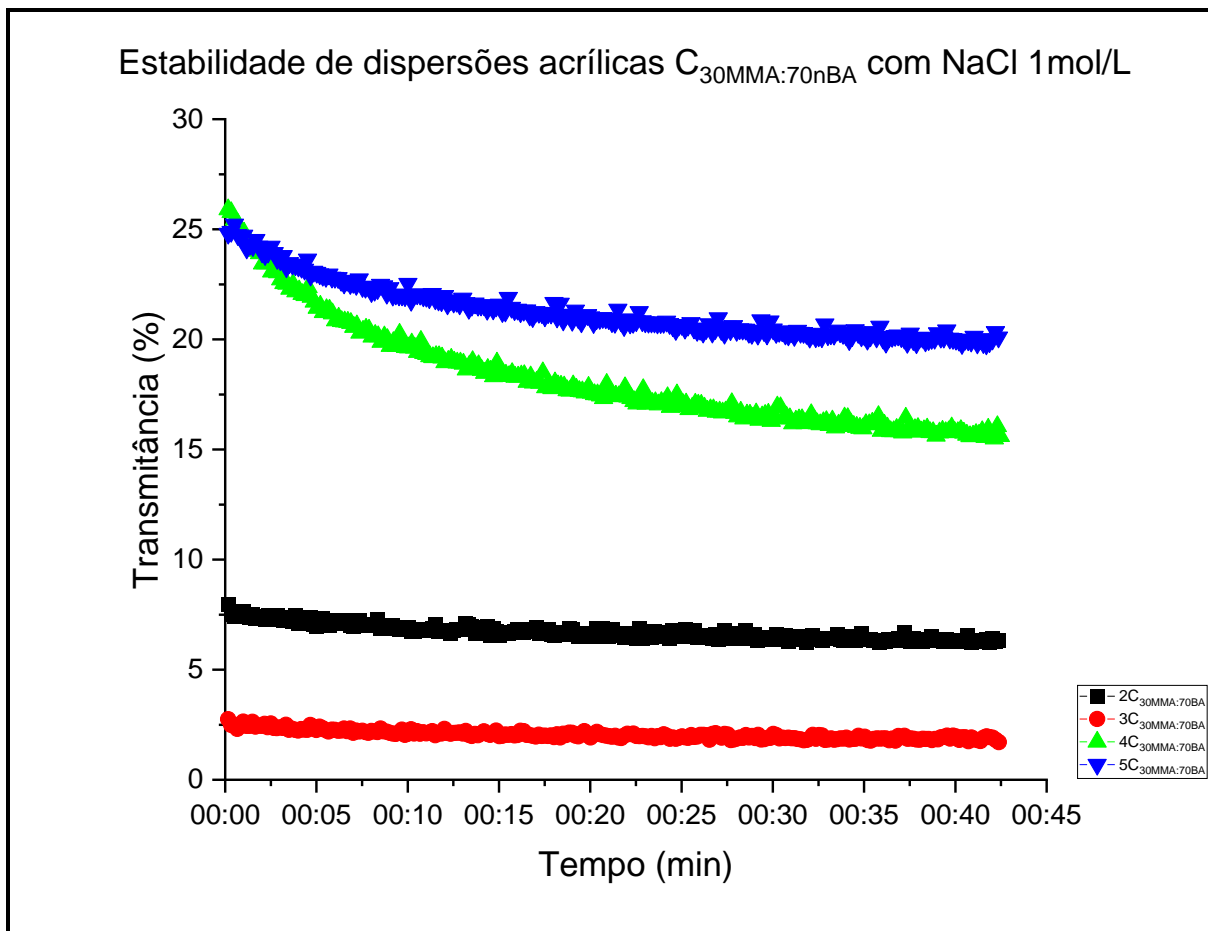


Figura 29. Gráfico de estabilidade avaliado pelo LumReader das dispersões acrílicas puras em presença de CaCl_2 1,0 mol/L do conjunto $\text{C}_{30\text{MMA}:70\text{nBA}}$, 600nm, de 25°C a 30°C, por 40min.

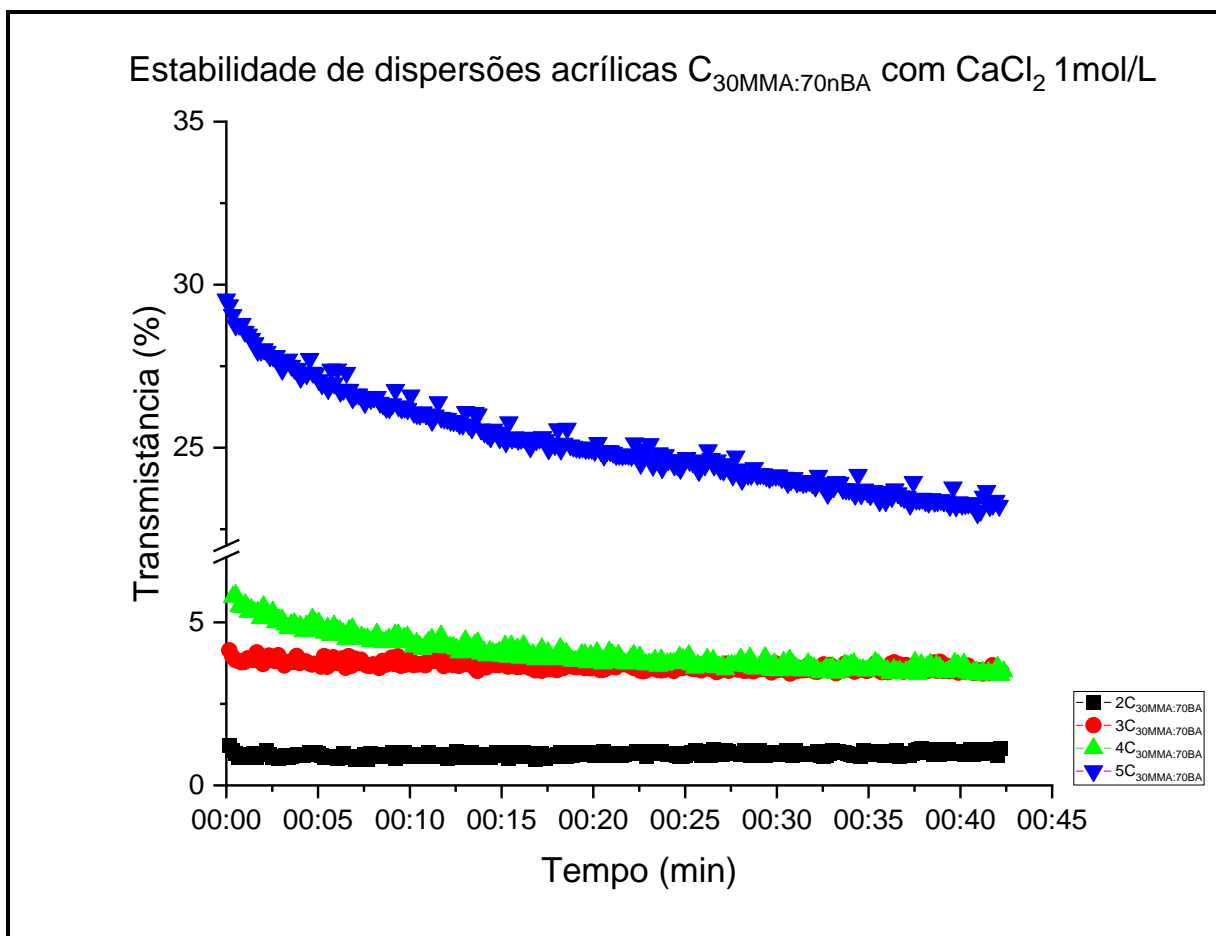


Tabela 15. Comparação das variações dos dados de transmitância para os sistemas

 $C_{30MMA}:70nBA$ na ausência e na presença de sais

Sistema	Blenda de tensoativo	Transmitância média (%) do sistema na ausência de sais	Transmitância média (%) na presença de 1mL de NaCl 1mol/L	Transmitância média (%) na presença de 1mL de $CaCl_2$ 1mol/L
1 $C_{30MMA}:70nBA$	SDS	200	-	-
2 $C_{30MMA}:70nBA$	SDS + NFE	51	6	1
3 $C_{30MMA}:70nBA$	SDS + AGE	160	2	4 – 3
4 $C_{30MMA}:70nBA$	SDS + PGE	113	15	3,5
5 $C_{30MMA}:70nBA$	SDS + AGEiso	175	20	23

Dos três conjuntos avaliados, este foi o que apresentou maior variação frente a alteração da força iônica do meio, tanto que não possível avaliar a dispersão 1 $C_{30MMA}:70nBA$ com os sais. A dispersão com menor variação foi a 2 $C_{30MMA}:70nBA$ para as duas situações, seguida da 4 $C_{30MMA}:70nBA$ e 5 $C_{30MMA}:70nBA$, sendo que esta última apresentou comportamento similar com NaCl e com $CaCl_2$.

5.3.2 Avaliação das características do filme polimérico formado

5.3.2.1 Avaliação de temperatura de transição vítrea, T_g .

Os valores de T_g encontrados experimentalmente (Tabela 17) mostram flutuações entre -5,5 °C e + 15,9 °C, indicando uma certa influência do tipo de tensoativo na conversão dos monômeros. Os valores de T_g também variaram

significativamente nos sistemas 30% estireno e 70% acrilato de n-butila. Já para o sistema 50% estireno e 50% acrilato de n-butila (Tabela 10) foi observada a menor variação.

As Tgs encontradas indicam que a reatividade do MMA é maior que a do nBA. Estes resultados sugerem que possíveis interações (hidrofóbicas, íon-dipolo ou ligações de hidrogênio) entre os monômeros nBA e as moléculas de tensoativo reduzam a disponibilidade destes monômeros para polimerizar. Por exemplo, o sistema 1C_{30MMA:70nBA}, o qual foi polimerizado somente com SDS o teor de nBA no polímero final é o menor. Pode-se supor que interações entre a cabeça sulfato e a carbonila do nBA favoreçam a permanência de parte dos monômeros na fase água, o que diminuiria a polimerização de nBA no núcleo das micelas.

Tabela 16. Valores experimentais de Tg (T_{gEXP}) e fração em massa dos monômeros calculadas para os valores de Tg determinados experimentalmente. Inicialmente a composição monomérica reacional foi 30% metacrilato de metila e 70% acrilato de n-butila.

	T_{gEXP} (°C)	W_{MMA} (%)	W_{n-BA} (%)
1C_{30MMA:70nBA}	16,6	57,5	43,5
2C_{30MMA:70nBA}	-5,5	42,5	57,5
3C_{30MMA:70nBA}	9,2	52,7	47,3
4C_{30MMA:70nBA}	0,9	47,1	52,9
5C_{30MMA:70nBA}	-1,5	45,3	54,7

5.3.3 Conclusões parciais – Sistemas poliméricos com 30% de metacrilato de metila e 70% de acrilato de n-butila, C_{30MMA:70nBA}

Os valores de potencial zeta para este segundo sistema avaliado apresentou os menores resultados dos três conjuntos encontrados, sendo que os valores encontrados para as dispersões 2C_{30MMA:70nBA} e 5C_{30MMA:70nBA} ficaram iguais e

ligeiramente maiores que o branco, $1C_{30MMA:70nBA}$. E os valores para as dispersões $3C_{30MMA:70nBA}$ e $4C_{30MMA:70nBA}$ foram os mais negativos de todas as leituras realizadas, independentemente da composição monomérica.

Este conjunto também apresentou os menores D_H e, conseqüentemente, os maiores valores de N_p , 100x mais que os demais conjuntos. Assim, uma consideração a ser feita é a tendência que sistemas sem monômero de estireno apresentou em formar partículas pequenas, quando comparadas com os demais sistemas deste trabalho.

Considerando que o monômero de estireno apresenta a maior reatividade e menor solubilidade em água, a tendência é que ocorra formação de homopolímero ou de polímeros ricos em estireno. Nas dispersões com metacrilato de metila, a formação de homopolímeros pode ser atribuída à alta solubilidade deste monômero em água, o que facilita sua movimentação difusional.

Ao comparar os dois sistemas com diferentes monômeros de alta T_g e estrutura química aromática (STY) e não-aromática ramificada (MMA), observou-se constância nos valores de D_H e ζ -pot para as dispersões padrões, $2C_{30:70}$ e $2C_{30MMA:70nBA}$, isto é, as estabilizadas com nonil fenol etoxilado e SDS e maior variação para os demais sistemas. Sobre os aspectos dos filmes formados, os provenientes do conjunto C50:50 apresentaram maior coesividade e melhor aderência aos diferentes substratos. Ambos os fatos são explicados pela maior T_g devido à maior quantidade de monômero de estireno presente no sistema.

De forma geral, as dispersões cuja composição monomérica foi de 30% de monômero de estireno e 70% de acrilato de n-butila obtiveram melhor estabilidade frente à presença de sais do que as dispersões com 30% de metacrilato de metila e 70% de acrilato de n-butila, porém, os melhores resultados encontrados foram para os sistemas com 50% de monômero de estireno e 50% de acrilato de n-butila. Pode-se supor que as interações entre o anel aromático do estireno e os tensoativos não-iônicos ocorrem de formas diferentes, estabilizando a dupla camada elétrica e minimizando os efeitos gerados com a adição de sais às dispersões. A estabilização do sistema com metacrilato de metila é mais complexa, possivelmente pela diferença de solubilidade e assim, como o polímero cresce dentro das micelas durante a polimerização.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, dispersões poliméricas foram sintetizadas com os principais monômeros disponíveis no mercado nacional, mantendo o mesmo tensoativo aniônico e alterando os tensoativos não-iônicos. Premissas básicas foram observadas para a escolha dos tensoativos, tal como o balanço hidrofílico-lipofílico, HLB que pode ser uma indicação de uso, uma vez que está relacionado com a quantidade de grupos polares e apolares presentes na estrutura da molécula, assim, quanto maior for a presença de grupos polares, como o EO, maior será o HLB.

Para os três grupos de composições monoméricas, as dispersões com menor estabilidade frente ao aumento da força iônica foram as estabilizadas apenas com tensoativo aniônico. Portanto, os espaços entre as cabeças sulfato na interface água/partícula criados devido à repulsão eletrostática geram instabilidade nos sistemas coloidais. Assim, a presença de tensoativos não-iônicos são relevantes no processo de estabilização, atuando na repulsão estérica entre as cabeças polares do SDS. A presença dos tensoativos não-iônicos também se mostrou relevante contribuindo para evitar a compressão da dupla camada elétrica quando houve o aumento da força iônica do meio pela adição de sais com cátions mono e divalentes.

Ao avaliar a estabilidade coloidal dos três conjuntos de dispersões, do grupo cujos monômeros são estireno e acrilato de n-butila, os melhores resultados foram obtidos para dispersões preparadas com SDS e AGEiso (álcool graxo etoxilado – isotridecanol), que tem HLB 17 (o maior dos três testados). As interações entre os grupos sulfato do SDS e etoxilado do AGEiso na estrutura de micelas mistas são provavelmente as mais favoráveis, garantindo uma barreira eletro-estérica eficiente, mesmo na presença de íons divalentes. Portanto, AGEiso é um candidato promissor para substituição do nonilfenol etoxilado.

Os filmes obtidos a partir das dispersões poliméricas contendo estireno apresentaram leve iridescência observada pelas imagens de microscopia, devido a presença do grupo aromático e a conformação dentro do esqueleto polimérico. Os valores experimentais de temperatura de transição vítrea (T_g) determinados para os filmes em geral não apresentaram direta correlação com o tipo de tensoativo etoxilado. Contudo, todos os valores encontrados estão aproximadamente 15 °C acima do valor de T_g teórico, refletindo as diferentes reatividades dos monômeros. A avaliação da

energia de superfície apresentou variações entre os tensoativos avaliados para o conjunto estireno-acrílico, sendo que o principal contribuinte é a parcela dispersiva.

Avaliando o aspecto ambiental, os tensoativos AGE e AGEiso apresentam menor impacto aos ambientes aquáticos e à saúde humana. A proposta PGE apresenta menor grau de agressividade em relação ao NFE quando observado o efeito endócrino, porém ainda apresenta a classificação de nocivo para ambientes aquáticos. Novas gerações de tensoativos não-iônicos, assim como de outras matérias-primas essenciais para o processo de polimerização em emulsão e o uso em diversos produtos finais devem ser desenvolvidos nos próximos anos para atender às crescentes demandas da conhecida Química Verde aliada as avaliações de ciclo de vida, que considera o impacto ambiental em toda a cadeia produtiva, incluindo o transporte, os trabalhadores envolvidos e o consumidor final.

Por fim, este trabalho contribuiu para os estudos com diferentes tensoativos e seu papel na estabilização de dispersões poliméricas, o efeito no filme formado e para a discussão do uso de materiais com menor impacto ambiental e a necessidade de avançar nesta área de pesquisa e desenvolvimento para produção em escala industrial.

Sugestões para trabalhos futuros

Com base neste trabalho, é possível explorar outras combinações de tensoativos aniônicos e não-iônicos e até mesmo tensoativos reativos para as mesmas composições monoméricas e para outras composições, sendo possível também avaliar comparativamente a performance de monômeros oriundos de fonte renováveis (*biobased*) em relação aos tradicionais.

Aspectos de cinética de polimerização em diferentes sistemas de tensoativos e de composição monomérica também podem ser avaliados, bem como a influência de parâmetros de processo, tais como temperatura, agitação e tipo de vaso reacional – batelada, semi-batelada ou processo contínuo. Em sistemas de alto cisalhamento, como roto-estator, seria possível avaliar a estabilidade com menor teor de tensoativos, seguindo a linha de *pickering emulsions*, tecnologia em destaque no momento.

7 REFERÊNCIAS

ADAMSON, A. W., **Physical Chemistry of Surfaces**, 5^a ed. New York: Wiley, 1991.

ALLASIA, M., AGUIRRE, M., GUGLIOTTA, L. M., MINARI, R. J., LEIZA, J. R., **High biobased content waterborne latexes stabilized with casein**; Progress in Organic Coatings 168, 2022.

ARAUJO, F. G., BAUERFELDT, G. F., PELUSO, Y., **Nonylphenol: Properties, legislation, toxicity and determination**; Chemical Sciences, Anais da Academia Brasileira de Ciências, 90, Aug 2018.

BECKER, H. VOGEL, H. **The Role of Hydroquinone Monomethyl Ether in the Stabilization of Acrylic Acid**, Chem. Eng. Technol. 2006, 29, No. 10, 1227–1231.

BERG, J. C. **An introduction to interfaces and colloids: the bridge to nanoscience**. World Scientific 2010, 2nd Ed. p. 346.

BHATTACHARJEE, S. **DLS and zeta potential – What they are and what they are not?** Journal of Controlled Release, 235, 2016, 337 – 351.

CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**; São Paulo: Artliber, 2004.

CANON, L. A. PETHRICK, R. A. **Effect of the glass transition temperature on film formation in 2EHA/MMA emulsion copolymers**, Macromolecules, Vol 32, 22, 1999, 7617-7629.

CARDOSO, A. H., LEITE, C. A. P, ZANIQUELLI, M.E.D., GALEMBECK, F. **Easy polymer latex self-assembly and colloidal crystal formation: the case of poly[styrene-co-(2-hydroxyethyl methacrylate)]**, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 144, 1998, 207–217.

DALTIN, D. **Tensoativos**: Química, propriedades e aplicações. São Paulo: Blucher, 2012.

DE, S., MALIK, S., GHOSH, A. SAHAB, R., SAHA, B. **A review on natural surfactants**, RSC Advances, 2015, 5, 65757-65767.

DERKACH, S. **Rheology of emulsion**, Advances in Colloid and Interface Science, 151, 2009, 1-23..

DUSHKIN, C. D., NAGAYAMA, K. Miwa, T., KRALCHEVSKYT, P. A., **Colored Multilayers from Transparent Submicrometer Spheres**, Langmuir, 1993, 9, 3695-3701.

ELIAS, H-G; **An introduction to polymer science**, 1ª ed., Weimheim: VCH, 1997.

FARN, R. J., **Chemistry and Technology of Surfactants**, UK: Blackwell Publishing, 2006.

FENG, X. ZHOU, C. LIU, W. **Preparation of Styrene and Butyl Acrylate Emulsion With High Solid Content in the Presence of a Polymerizable Emulsifier**, Polymers & Polymer Composites, Vol. 20, Nos. 1 & 2, 2012.

FERNANDES, F. A. N., LONA, L. M. F. **Introdução a Modelagem de Sistemas de Polimerização**; São Carlos, SP: Editora Booklink, 2004.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**, 3ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

GILBERT, R. G., **Emulsion polimerization**, New York: Academic Press, 1995.
HAMIELEC, A. E., TOBITA, H., **Polymerization Process**, Weinheim: Wiley-VCH, 2005.

HARTWIG, A., BRAND, R. H., PFEIFER C., DÜRR, N., DROCHNER, A., VOGEL, H. **Safety and Quality Aspects of Acrylic Monomers** Macromol. Symp. 2011, 302, 280–288.

HOBBSAWN, E. **Era dos Extremos: O breve século XX 1914 – 1991**. 2ª ed. Companhia das Letras, 2014.

KONTOGEORGIS, G.M. KILL S., **Introduction to Applied Colloid and Surface Chemistry**, Chichester, UK; Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2016.

KOSTANSKI, L. K., HAMIELEC, A. E. **Influence of temperature on butyl acrylate – styrene copolymerization parameters**. Polymer, 33, 1992, 3706 - 3710.

KRALCHEVESKY, P. A. DANOV, K. D. ANACHKOV S. E., **Micellar Solutions of Ionic Surfactants and Their Mixtures with Nonionic Surfactants: Theoretical Modeling vs. Experiment**, Colloid Journal, 2014, Vol. 76, No. 3, pp. 255–270.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. C.; MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros – Determinação de peso molecular e análise térmica**. Série Instituto de Macromoléculas, Rio de Janeiro: Ed. e-Papers, 2001.

MEZGER, T. G., **Applied Rheology**, Anton-Paar Gmbh, Áustria, 2016.

MISCHKE, P. **Film Formation in Modern Paint Systems**, European Coatings Tech Files, Hannover: Vincentz, 2010.

MOLINA-GUTIÉRREZ, S., LADMIRAL, V., BONGIOVANNI R., CAILLOL S., LACROIZ-DESMAZES P.; **Radical polymerization of biobased monomers in aqueous dispersed media**, Green Chemistry, Issue 1, 2019, 36 – 53.

ODIAN, G.; **Principles of Polymerization**, 4^a ed., New Jersey: Wiley & Sons Inc.. 2004 p. 352.

OWENS, D. K., WENDT, R. C. **Estimation of the surface free energy of polymers**, Journal of Applied Polymer Science, 1969, 13, 1741–1747.

PADIA, F. N, YASSEN, M., GORE, B., ROGERS, S., BELLI, G., LU, J. R. **Influence of Molecular Structure on the Size, Shape, and Nanostructure of Nonionic C_nE_m Surfactant Micelles** Journal of Physical Chemistry B, 2014, 118, 179–188.

PEREIRA, A. F. P., **Colloidal Stability of the latex particles**, Tese Técnico Lisboa, Dezembro de 2015.

Polymer Properties Database Disponível em: [A-B Polymer Class Index \(polymerdatabase.com\)](http://polymerdatabase.com) Acesso: 6 abr. 2022.

POSTMUS, B. R, LEEMARKERS, F. A. M., STUART. M. A. C. **Self-Consistent Field Modeling of Non-ionic Surfactants at the Silica-Water Interface: Incorporating Molecular Detail**, Langmuir 2008, 24, 3960-3969.

POTH, U. SCHWALM R.; SCHAWARTZ, M.; **Acrylic Resins**. Hannover: Vincentz Network, 2011.

SHAW, D. J. **Colloid & Surface Chemistry**. Butterworth Heinemann, 1992
SHILOACH, A., BLANKSCHTEIN D. **Measurement and Prediction of Ionic/Nonionic Mixed Micelle Formation and Growth**, Langmuir, 1998, 14, 7166 – 7182.

SUZUKI, H., MURAOK, Y. **Copolymer glass transition: isotactic poly(methyl/ethyl methacrylate) as a random copolymer**. Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., Vol. 67, 2, 1989.

TADROS, T. F. **Emulsion Formation, Stability, and Rheology**, Weinheim: Wiley-VCH, 2013.

TADROS, Th. F, **Fundamental principles of emulsion rheology and their applications**, Colloids and Surfaces – Physicochemical and Engineering Aspects 91, 1994, 39 – 55.

TZITZINOU, A., JENNESON, P.M., CLOUGH, A.S., KEDDIEA, J.L., LU, J.R., ZHDAN, P., TREACHER K.E., SATGURU, R. **Surfactant concentration and morphology at the surfaces of acrylic latex films**; Progress in Organic Coatings, 35, 1999, 89–99.

ZECHEL, S., HAGER, M. D. **Self-healing polymers: from general basics to mechanistic aspects** (C3) Elsevier, 2020, Pages 75-94.

Zetasizer Nano User Manual; Malvern Instruments Ltd. UK: 2013.

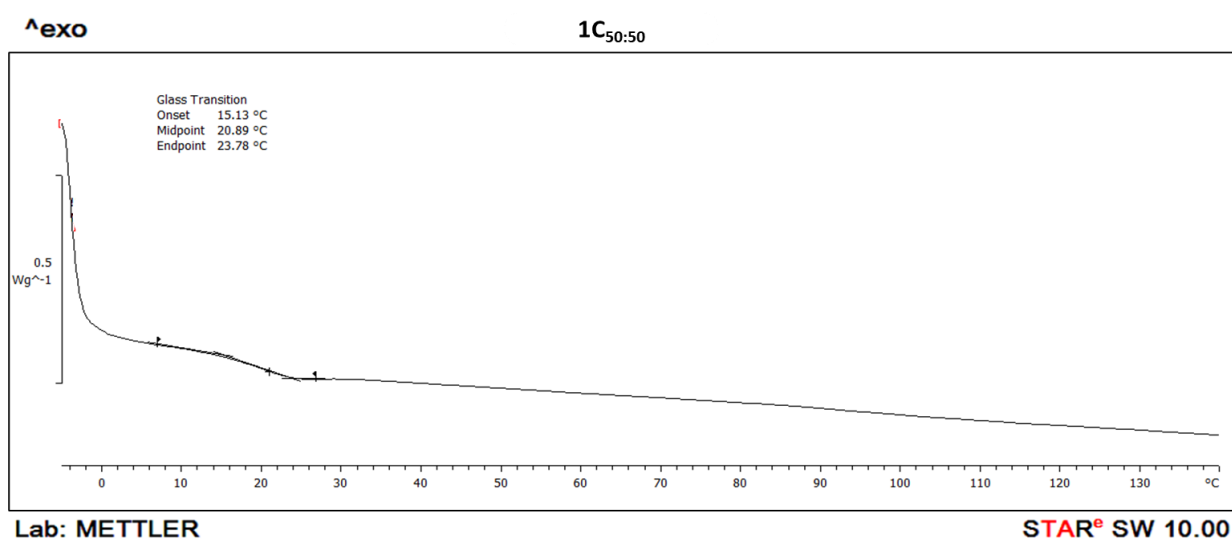
ZUBITUR, M., AZUA, J.M., **Factors affecting kinetics and coagulum formation during the emulsion copolymerization of styrene/butuyyl acrylate**, Polymer 42, 2001, 5979-5985.

8 ANEXOS

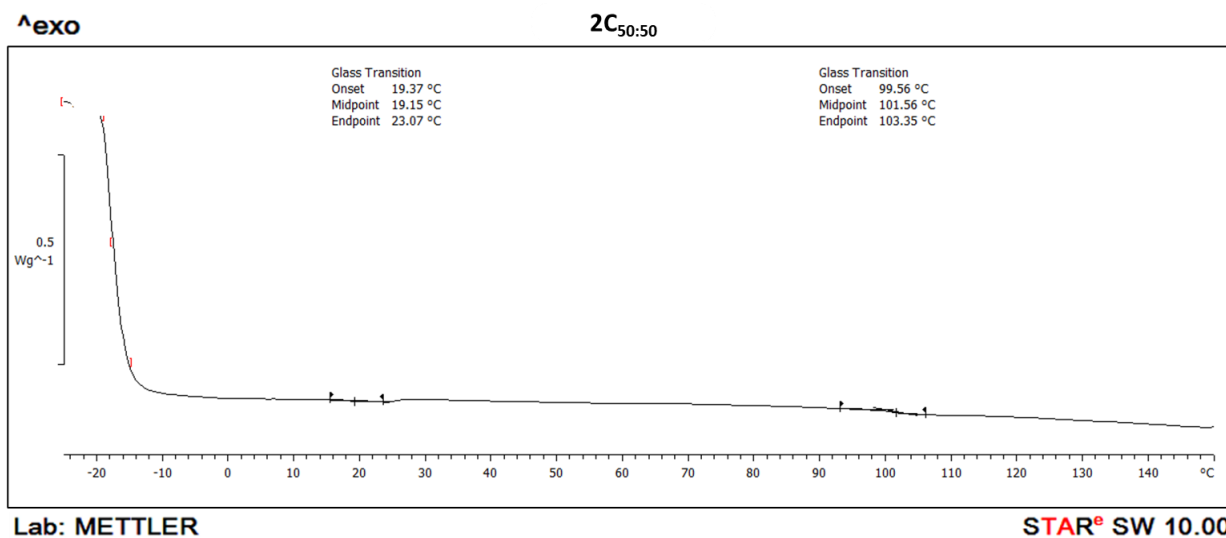
Anexo 1.

Análise gráfica da leitura do DSC para determinação de temperatura de transição vítrea do filme polimérico formado a partir do látex com composição monomérica estireno-acrílica 50:50, após ciclo de aquecimento e resfriamento para exclusão de histórico térmico. (a) 1C_{50:50}; (b) 2C_{50:50}; (c) 3C_{50:50}; (d) 4C_{50:50}; (e) 5C_{50:50}

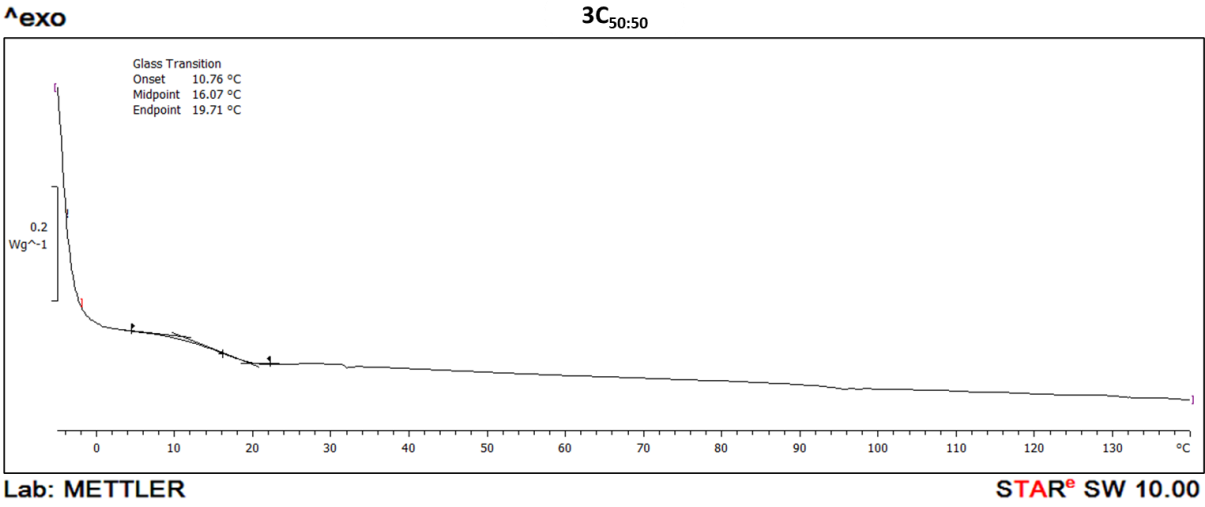
(a)



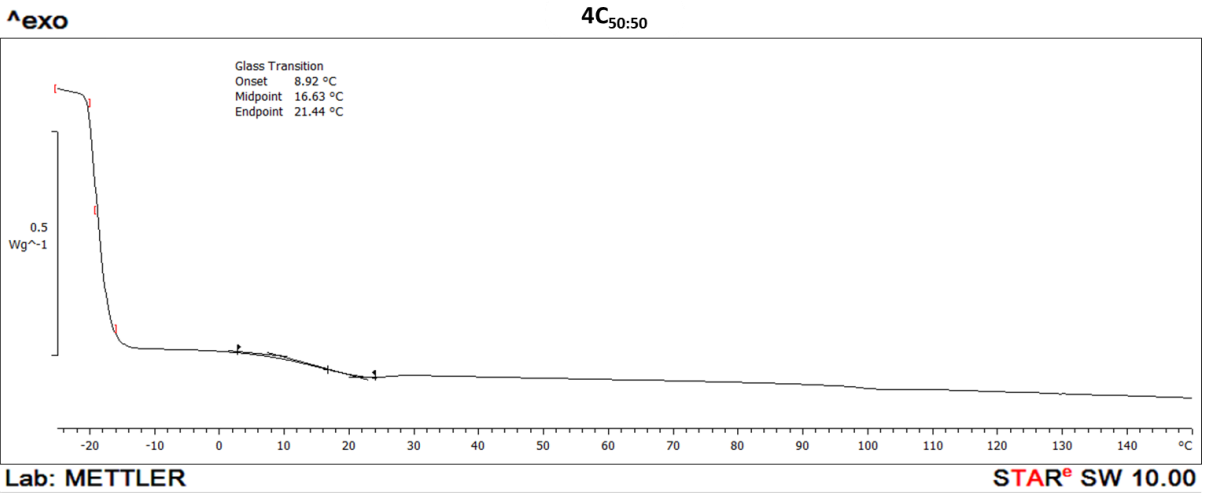
(b)



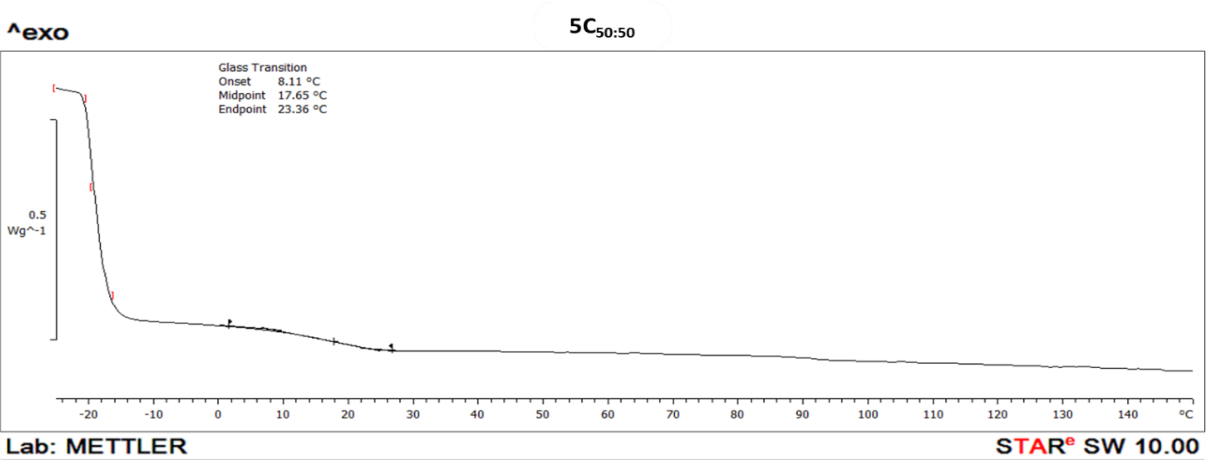
(c)



(d)



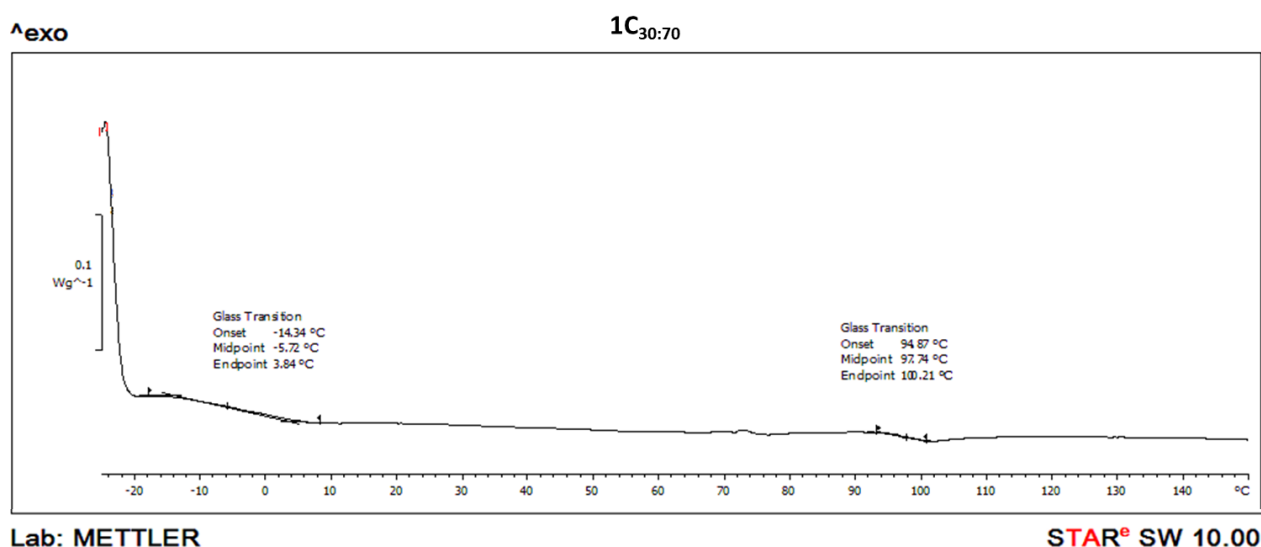
(e)



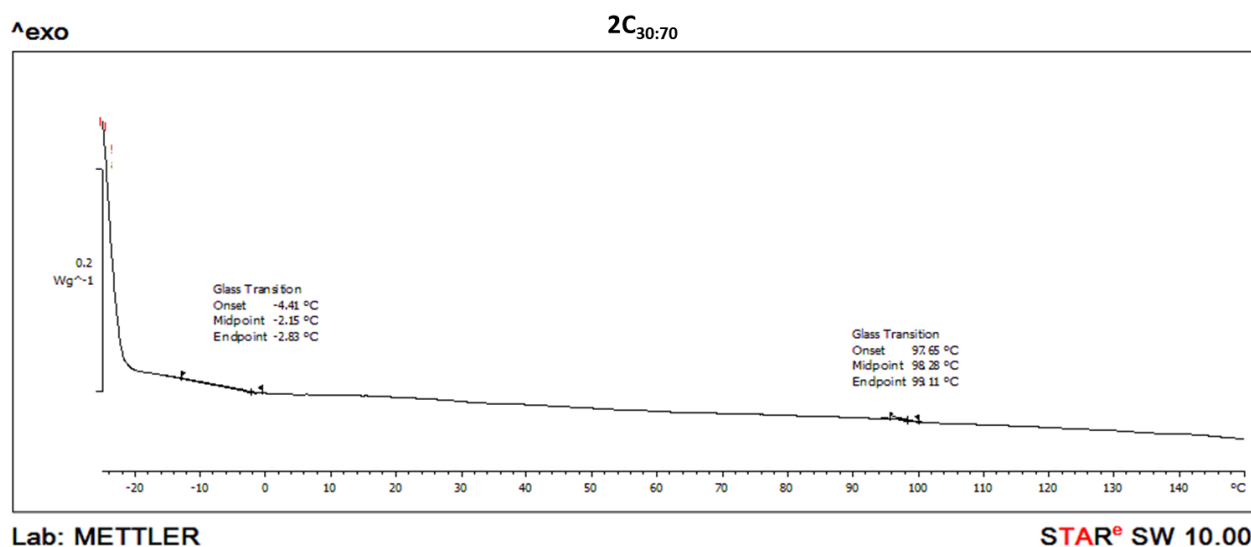
Anexo 2.

Análise gráfica da leitura do DSC para determinação da temperatura de transição vítrea do filme polimérico formado a partir do látex com composição monomérica estireno-acrílica 30:70, após ciclo de aquecimento e resfriamento para exclusão de histórico térmico. (a) 1C_{30:70}; (b) 2C_{30:70}; (c) 3C_{30:70}; (d) 4C_{30:70}; (e) 5C_{30:70}

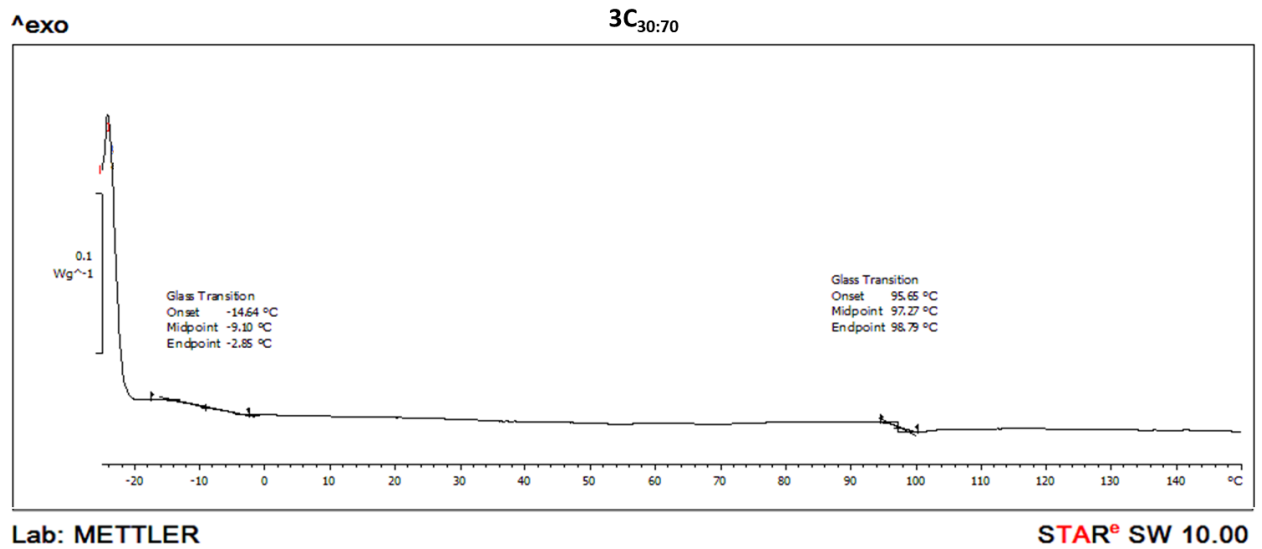
(a)



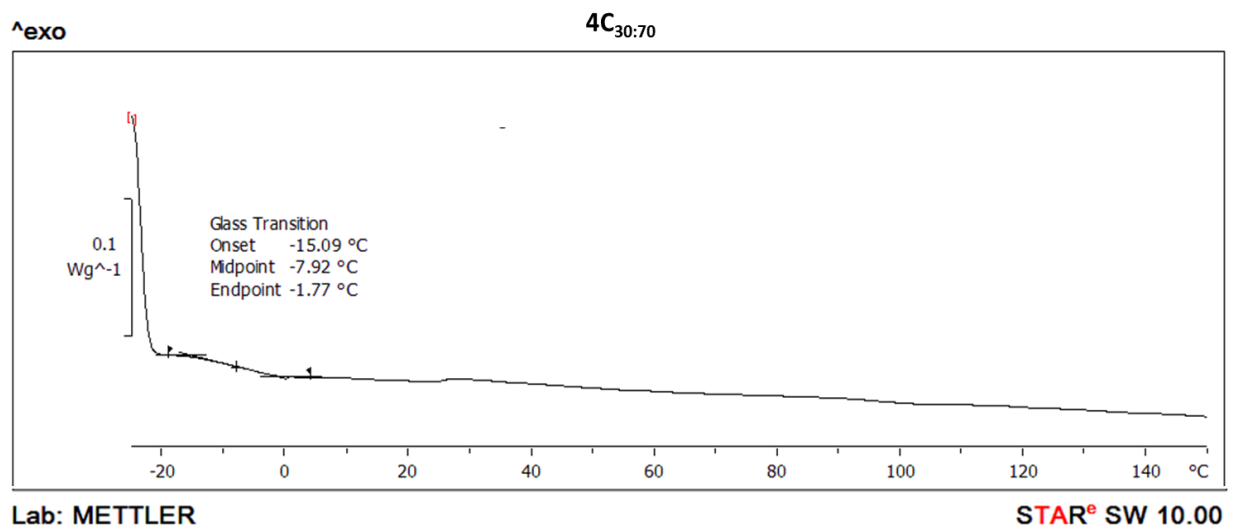
(b)



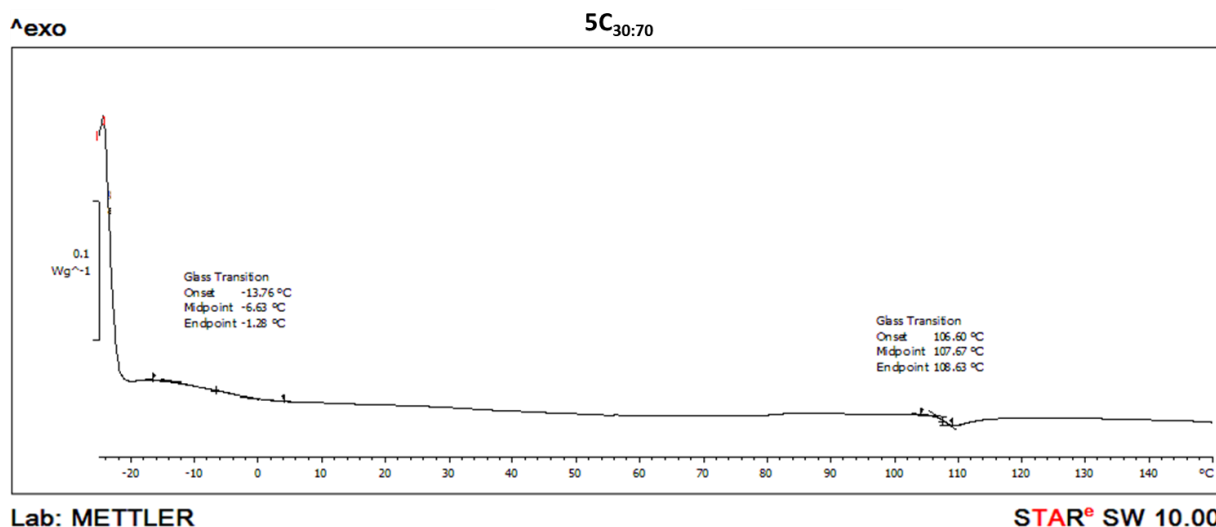
(c)



(d)



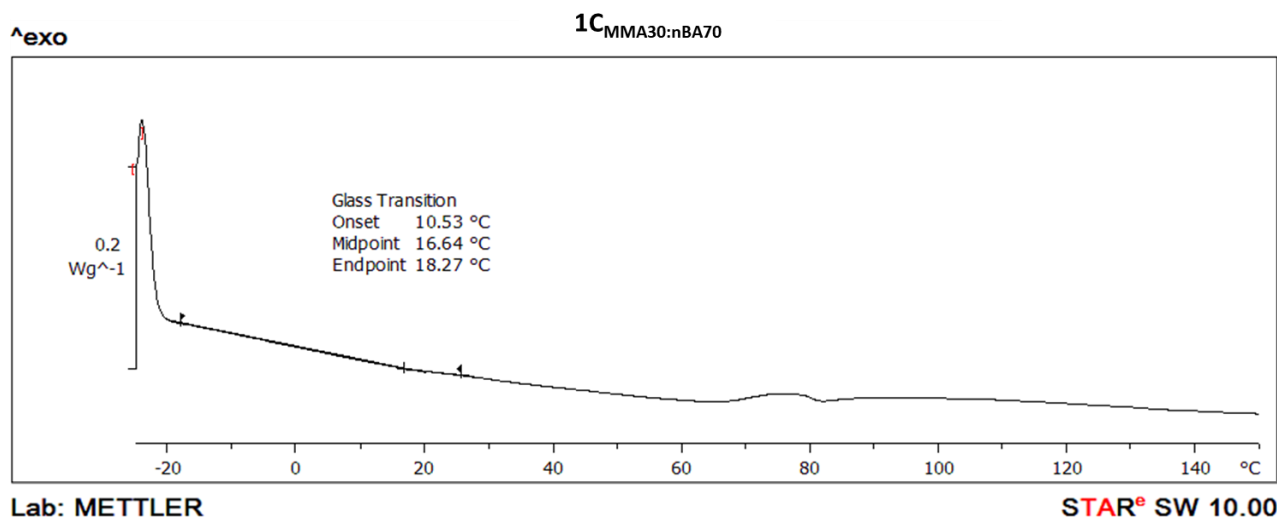
(e)



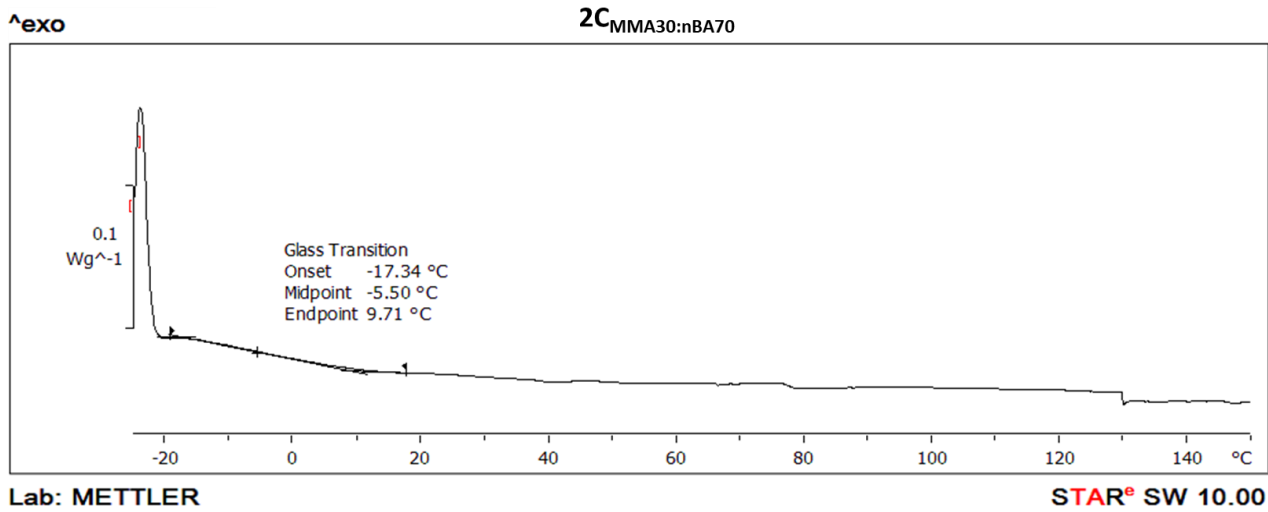
Anexo 3.

Análise gráfica da leitura do DSC para determinação de temperatura de transição vítrea do filme polimérico formado a partir do látex com composição monomérica com metacrilato de metila e acrilato de n-butila 30:70, após ciclo de aquecimento e resfriamento para exclusão de histórico térmico. (a) 1C_{30MMA:70nBA}; (b) 2C_{30MMA:70nBA}; (c) 3C_{30MMA:70nBA}; (d) 4C_{30MMA:70nBA}; (e) 5C_{30MMA:70nBA}

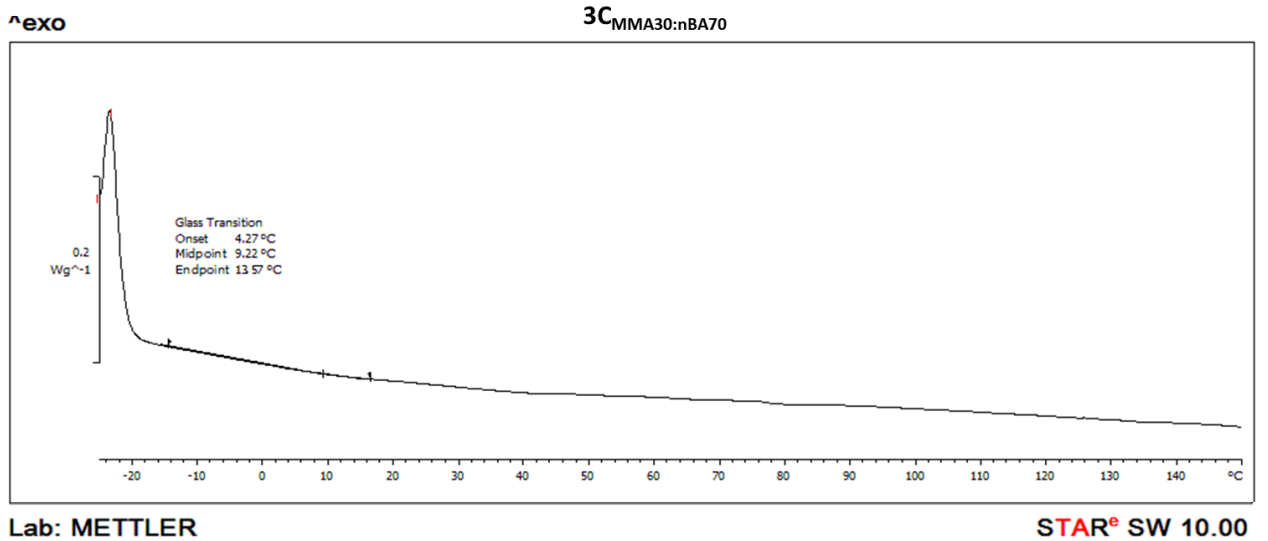
(a)



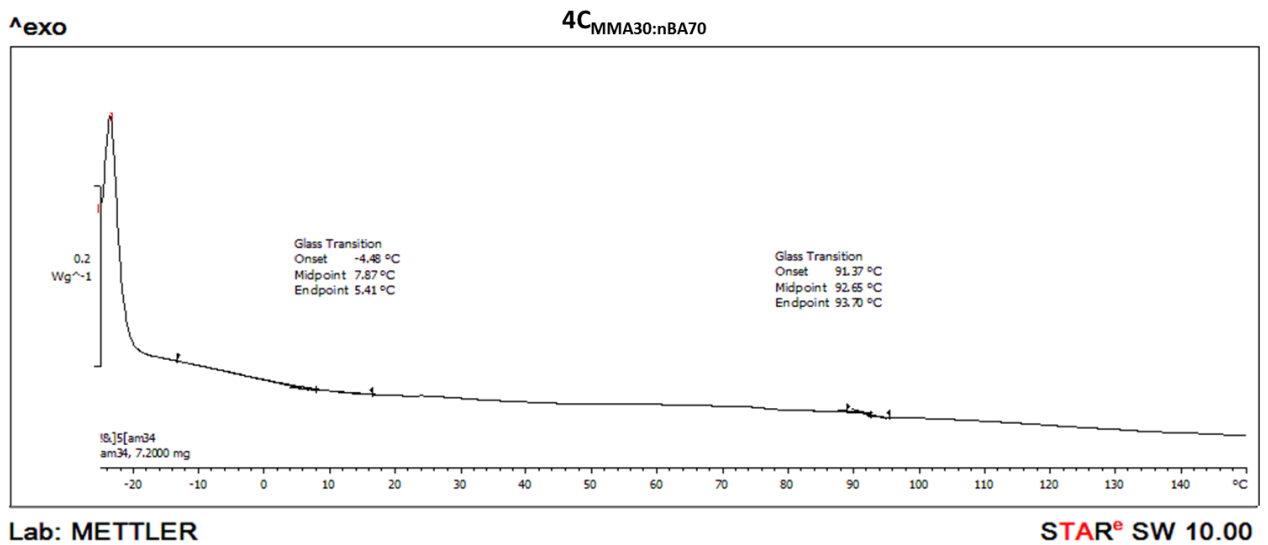
(b)



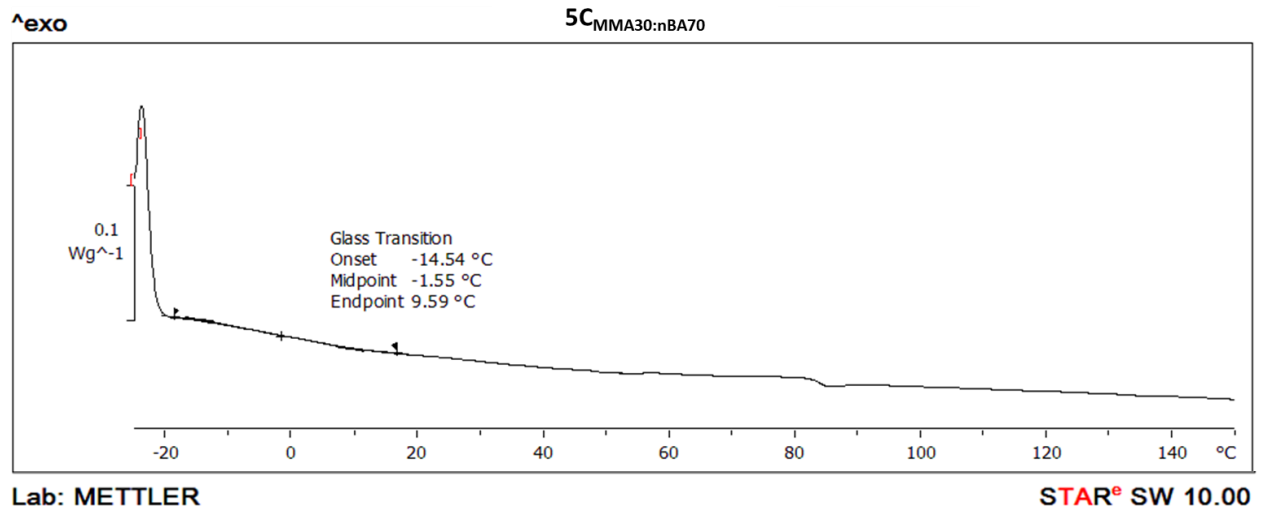
(c)



(d)



(e)



9 SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Nome: Luciene de Camargo Lima

Local e data de nascimento: São Paulo, 17/01/1989

EDUCAÇÃO

Ensino Superior: Bacharelado e Licenciatura em Química, Universidade de São Paulo, Instituto de Química, 2016.

Ensino Médio: Escola Estadual Prof. Alberto Salotti, São Paulo, 2006.

Ensino Técnico: Escola Técnica Estadual Getúlio Vargas, São Paulo, 2006.

Ensino Fundamental: Escola Municipal de Ensino Fundamental Olegário Mariano, São Paulo, 2003.

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

- 15th Brazilian Polymer Conference (CBPol), Bento Gonçalves, RS, (2019) – Workshop: Polymer Physics: Polymeric networks.
- **Iniciação científica** (2013 – 2014) Effect of laser fluence in the detection of the mineral nutrients in bovine meat for laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). Supervisor: Prof. Dra. Cassiana Seimi

OCUPAÇÃO

- Químico Pleno, Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Resinas e Dispersões Poliméricas, BASF – Unidade de Tintas Imobiliárias 2021 até o presente.
- Técnica de Laboratório Especializado, Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Resinas e Dispersões Poliméricas, BASF – Unidade de Tintas Imobiliárias 2017 – 2021
- Técnica de Laboratório, Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Inovação Aberta, BASF – Unidade de Tintas Imobiliárias 2015 – 2017
- Estágio no Laboratório de Controle de Qualidade, BASF – Unidade de Químicos para Construção, 2014 – 2015.

PUBLICAÇÕES

Resumos publicados em anais de congresso

36th European Colloid & Interface Society Conference (ECIS), Chania, Crete, Greece (2022) – poster presentation *Effect of alkylphenol ethoxylated non-ionic surfactants free on the colloidal behavior of acrylic dispersions.*

15th Brazilian Polymer Conference (CBPol), Bento Gonçalves, RS, (2019) – poster presentation *Acrylic dispersions stabilized for free alkyl ethoxylated phenol surfactants.*

16th ABRAFATI International Coatings Congress, São Paulo, SP, (2019) – poster presentation *Study about intermolecular interactions in acrylic dispersions stabilized for surfactants.*

15th ABRAFATI International Coatings Congress, São Paulo, SP, (2017) – oral presentation *Perspectives of the use of nanotechnology in coatings.*

22nd International Symposium of Technology and Scientific Initiation of University of São Paulo (SIICUSP), São Paulo, SP, (2014) – poster presentation *Effect of laser fluence in the detection of the mineral nutrients in bovine meat for laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS).*