

UNIVERSIDADE TIRADENTES
PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS- PEP

**CONDUTIVIMETRIA APLICADA AO MONITORAMENTO
DA POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO CONTENDO
LÍQUIDOS IÔNICOS.**

Autor: Fabiano Machado Silva

Orientadores: Prof^a Montserrat Fortuny, D. Sc.

Prof Alexandre Ferreira Santos, D. Sc.

ARACAJU, SE – BRASIL


JUNHO DE 2011

CONDUTIVIMETRIA APLICADA AO MONITORAMENTO DA POLIMERIZAÇÃO EM
EMULSÃO CONTENDO LÍQUIDOS IÔNICOS

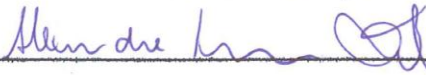
FABIANO MACHADO SILVA

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS.

Aprovada por:



Montserrat Fortuny Heredia, D. Sc.



Alexandre Ferreira Santos, D.Sc.



Cláudio Dariva, D. Sc.



Pedro Henrique Hermes Araújo, D. Sc

ARACAJU, SE - BRASIL

JUNHO DE 2011

S586c Silva, Fabiano Machado

Condutivimetria aplicada ao monitoramento da polimerização em emulsão contendo líquidos iônicos/Fabiano Machado Silva; orientação [de] Montserrat Fortuny Heredia, Alexandre Ferreira Santos. – Aracaju, 2011.

104 f.: il.

Inclui bibliografias

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos). – Universidade Tiradentes (UNIT).

1. Polimerização. 2. Emulsão. 3. Monitoramento. 4. Condutivimetria. 5. Líquidos Iônicos. 6. Engenharia de processos. I. Fortuny, Montserrat (orient.). II. Santos, Alexandre Ferreira (orient.). III. Universidade Tiradentes. IV. Título.

CDU: 66.095.26

Dedico este trabalho:

Aos Meus Pais Joselito e Neuza por tudo de mais valioso que me proporcionaram;

A minha esposa e filha pela convivência amorosa e por aturar os meus inúmeros defeitos.

A todos os meus amigos.

Agradecimentos

Gostaria de Agradecer inicialmente por aquele que esta onipresente em nossas vidas, aquele que é todo amor, todo justiça, todo misericórdia, todo bondade, o nosso Pai Celestial.

A Jesus de Nazaré nosso mestre, modelo e guia da humanidade.

A Meus Pais por todo zelo, amor e educação atributos essenciais à formação do meu caráter.

Aos Meus irmãos, tios, primos, cunhadas e sobrinhos por fazerem parte da minha família.

À minha esposa e filha pelo amor, compreensão e dedicação a mim, obrigado por existirem.

Aos Meus Orientadores Alexandre e Montserrat pelo empenho e paciência em nos ensinar e esclarecer as dúvidas e por toda ajuda que nos forneceram.

A todos os professores do PEP que contribuíram com essa formação.

A todos os alunos do programa, principalmente a Gustavo, Juliana de Conto, Juliana Carneiro, Murillo, Tarciso, Dheiver e Leila pela ajuda em todos os momentos de dificuldade, de trabalho e de estudo.

A todos Funcionários do ITP em especial a Adélia e Elisângela pela amizade.

Aos Alunos de Iniciação científica Monique, Gabriella, Milena, Talita, João.

A todos meus amigos em especial Alex, Gil, Zé Antônio, Ivan, Ricardo, Abraão, Welligton Jr, “Carivaldo”, Hibráhim, Inailson, Isabel.

A Universidade Tiradentes e ITP pela infra-estrutura e incentivo a pesquisa.

E a Todos que de alguma forma contribuíram para realização desse trabalho.

Resumo da dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

CONDUTIVIMETRIA APLICADO AO MONITORAMENTO DA POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO CONTENDO LÍQUIDOS IÔNICOS.

Fabiano Machado Silva

O condutivímetro é um instrumento barato que pode facilmente ser instalado em reatores de polimerização, bem como ser utilizado para caracterizar propriedades tensoativas de líquidos iônicos (LI) ou emulsificantes comerciais. Neste trabalho, foi utilizado um condutivímetro para a realização de medidas in-situ durante reações de polimerização de metacrilato de metila (MMA) e estireno em emulsão, utilizando como emulsificante os seguintes líquidos iônicos: Cloreto de 1-Dodecil-3-metilimidazólio ($C_{12}mimCl$), Cloreto de 1-Hexadecil-3-metilimidazólio ($C_{16}mimCl$), e Tetrafluorborato de 1-Dodecil-3-metilimidazólio ($C_{12}mimBF_4$). A ação emulsificante dos 3 líquidos iônicos foi avaliada a partir de ensaios de polimerização em emulsão a 70°C. Os resultados demonstram a excelente ação emulsificante do $C_{12}mimCl$ frente aos demais LIs, destacando-se pela boa proteção coloidal às partículas e pelos efeitos cinéticos (aumento da taxa de reação com a concentração de LI) tanto para o estireno quanto para o MMA. O líquido iônico $C_{16}mimCl$ mostrou-se ineficiente como emulsificante da polimerização do estireno, resultando em significativa separação de fases. Na polimerização do MMA, tal emulsificante foi incapaz de estabilizar adequadamente as partículas, resultando em coalescência continuada. Nestas reações, o monitoramento do sinal de condutividade e da temperatura do processo revelou que a depender do monômero utilizado, ocorrem semelhanças de comportamento entre LIs e emulsificantes convencionais, permitindo inferir os mecanismos de nucleação que governam o processo de polimerização em emulsão.

Palavra – Chave: Condutivimetria, Látex, Líquidos Iônicos, Estabilidade Coloidal.

Abstract of the dissertation presented to the program of After-Graduation in Engineering of Processes of the Tiradentes University as part of the necessary requirements for attainment of the degree of Master in Engineering of Processes.

CONDUCTIMETRY APPLIED TO THE MONITORING OF EMULSION POLYMERIZATION CONTAINING IONIC LIQUIDS.

Fabiano Machado Silva

The conductimeter is an inexpensive instrument that can be easily installed in polymerization reactors, as well as be used to characterize surface activity of ionic liquids (ILs) or commercial emulsifiers. In this work, a conductimeter was used for the online and in-situ monitoring of emulsion polymerization reactions of methyl methacrylate (MMA) and styrene, using the following ionic liquids as surfactants: 1-Dodecyl-3-Methylimidazolium chloride ($C_{12}mimCl$), 1-Hexadecyl-3-Methyl imidazolium chloride ($C_{16}mimCl$) and 1-Dodecyl-3-methylimidazolium tetrafluor borate ($C_{12}mimBF_4$). The emulsifier action of these ionic liquids was assessed through a set of emulsion polymerization reactions at 70°C. Results discussed in this work have shown the excellent emulsifier action of $C_{12}mimCl$ when compared to the other ILs, which provided proper colloidal protection to the particles and improved kinetic effects (increase of the reaction rate) for both monomer systems. The ionic liquid $C_{16}mimCl$ revealed to be ineffective as emulsifier, yielding significant phase separation during the emulsion polymerization of styrene. In the case MMA runs, such emulsifier was unable to stabilize the polymer particles adequately, resulting in continuous coalescence throughout the polymerization runs. In these reactions, the online monitoring of temperature and conductivity signals has shown that depending on the monomer type, it might exist similarities among the behavior of conventional emulsifiers and ionic liquids, allowing one to infer the nucleation mechanisms that govern the emulsion polymerization process.

Key Word: Conductivity, Latex, Ionic liquid, Colloidal Stability.

Sumário

1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica.....	4
2.1.1 - Mecanismos da polimerização	5
2.1.2 – Polimerização em Microemulsão.....	9
2.1.3 – Polimerização em Miniemulsão	10
2.2.1 – Fundamentos da Condutivimetria	11
2.2.2 – Condutivimetria aplicada à polimerização.....	13
2.3.1 – Relação estrutura versus propriedades.	15
2.3.2 – Propriedades Elétricas dos líquidos iônicos.	19
2.3.3 – Aplicações em reações de polimerização.	22
3. Materiais e Métodos	23
4. Resultados e Discussões.....	35
5. Conclusões e Sugestões	65
Referências.....	67
Apêndice.....	71

INTRODUÇÃO

Num reator de polimerização em emulsão, o tipo e concentração de emulsificante desempenham um papel importante tanto do ponto de vista da cinética da polimerização - visto que o mecanismo de nucleação a ser seguido pela polimerização depende fortemente da concentração de emulsificante, quanto da qualidade do produto polimérico formado - pois a estabilidade, a aparência e a morfologia são características também governadas pelo emulsificante (EL-AASSER e SUDOL, 1997). A possibilidade de se monitorar a concentração de emulsificante livre é vista com alto interesse pela engenharia de reatores de polimerização, já que permite a inferência de fenômenos de nucleação e estabilização do látex polimérico, úteis na descrição da evolução da distribuição de tamanho de partículas (DTP). Além disso, convém destacar que, na maioria dos processos, informações sobre a nucleação de partículas são obtidas essencialmente via análises em laboratório de amostras colhidas do reator (SANTOS JR et al., 2007), sendo, portanto, uma via inadequada para fins de controle, onde o monitoramento em-linha da nucleação das partículas é imprescindível (FLORES-CERRILLO e MACGREGOR, 2002).

De acordo com SANTOS et al. (2003; 2004), medidas de condutividade de emulsões poliméricas podem ser utilizadas com êxito em estratégias de acompanhamento in-situ de propriedades do processo de polimerização do estireno em emulsão, tais como superfície do látex de poliestireno, o número de partículas por litro de látex (N_p), sem a utilização de técnicas caras e sofisticadas de espalhamento de luz em-linha. Para tanto, foi preciso estabelecer um modelo semi-empírico capaz de descrever o sinal de condutividade como função da composição do látex de poliestireno e da temperatura do reator. O modelo mostrou-se robusto para as diferentes condições de processo estudadas, permitindo adequado monitoramento de N_p em-linha durante reações de polimerização em batelada, semi-batelada com e sem uso de sementes poliméricas.

Um sistema de polimerização bastante recente baseia-se na reação de polimerização em emulsão utilizando líquidos iônicos como emulsificante.

Líquidos iônicos (LIs) fazem parte de uma classe especial de sais fundidos, compostos por um cátion e um ânion e um substituinte, os quais possuem propriedades específicas, tais como, pressão de vapor muito reduzida e alta condutividade iônica além de apresentar caráter anfifílico (EARLE e SEDDON, 2000; BALTAZAR et al., 2007; OHNO, 2006).

Esta classe de substâncias vem recebendo atenção crescente nos últimos 10 anos devido à descoberta da sua aplicação como solventes ‘verdes’ devido a sua incapacidade de volatilizar e com poder amplo de solubilização (EARLE e SEDDON, 2000; OHNO, 2006). Além disso, sua estrutura química permite muitas combinações de ânions e cátions viabilizando a obtenção de compostos com propriedades bastante variadas e projetadas sob medida para uma dada aplicação.

Por outro lado, a reconhecida capacidade tensoativa de certos líquidos iônicos lhes permite reduzir a tensão superficial de soluções aquosas e formar agregados na forma de micelas, mesmo em concentrações baixas (BALTAZAR et al., 2007; MISKOLCZY et al., 2004), possibilitando seu uso como estabilizante em polimerizações heterogêneas. Apesar disso, a literatura investigada relaciona apenas dois trabalhos considerando a utilização de LIs como agentes estabilizantes para este tipo de polimerização. Neste sentido, YAN e TEXTER (2006) investigaram sistemas de polimerização em microemulsão do metacrilato de metila empregando iniciador organossolúvel. Neste trabalho foi empregado o brometo de 1-dodecil-3-metilimidazólio como líquido iônico obtendo-se nanopartículas monodispersas de 50 nm. Por outro lado, GUERRERO-SANCHEZ et al. (2006) investigaram a polimerização em suspensão do estireno empregando cloreto de 1-alkil-3-metilimidazólio como líquido iônico, onde o radical alkila era do tipo C4, C10 e C16. Os autores obtiveram pérolas poliméricas com porosidade e granulometria específicas dependendo do tipo e concentração do líquido iônico. Neste contexto, torna-se necessário investigar as propriedades de superfície dos líquidos iônicos, seu poder de micelização e sua capacidade de estabilização das partículas poliméricas do látex.

Assim, o monitoramento da dinâmica da polimerização em emulsão em presença de líquidos iônicos como emulsificantes permanece como um campo de estudos a ser ainda explorado, constituindo assim um tema de elevada originalidade, permeando as áreas de química orgânica, sistemas coloidais, química de polímeros e engenharia de processos.

Desta forma, busca-se nesse trabalho avaliar o emprego de medidas de condutividade para o monitoramento da dinâmica do processo de polimerização em emulsão utilizando líquidos iônicos como emulsificante.

Espera-se que a realização deste trabalho possa contribuir para o entendimento do comportamento dinâmico dos líquidos iônicos nesta nova aplicação, que é a estabilização de emulsões poliméricas.

Objetivo Geral

O objetivo geral do presente trabalho é efetuar o monitoramento do processo de polimerização em emulsão empregando líquidos iônicos como emulsificantes. O esquema de monitoramento baseia-se em medidas in-situ de condutividade e temperatura.

Objetivos específicos

Como objetivos específicos desta dissertação, ressaltam-se:

1- Avaliação de propriedades tensoativas de líquidos iônicos comerciais para aplicação como emulsificantes no processo de polimerização;

2- Análise dinâmica do processo de polimerização em emulsão em presença de líquidos iônicos via condutivimetria;

3 - Estudo da cinética de polimerização de diferentes monômeros em presença de líquidos iônicos.

2. Revisão Bibliográfica

Este capítulo tem como objetivo apresentar uma revisão sobre as diferentes técnicas de polimerização em emulsão bem como o conceito, fundamentos e aplicações da medida de condutividade elétrica na polimerização e ainda uma revisão sobre líquidos iônicos e suas propriedades.

2.1 – Polimerização em emulsão

A polimerização em emulsão é uma reação heterogênea que se desenvolve em meio aquoso e utiliza monômero ou mistura de monômeros na presença de emulsificantes para formar um produto final conhecido como látex. Entre os ingredientes necessários para a polimerização em emulsão estão os monômeros em solução aquosa, os emulsificantes, iniciadores e os agentes de transferência de cadeias (EL AASSER e SUDOL, 1997).

A água, como meio dispersante, apresenta as vantagens de não ser tóxica, possuir uma condutividade térmica elevada e permitir a solubilização de sais, além das óbvias motivações de ordem econômica. As vantagens da utilização da água são ainda mais acentuadas quando o polímero é aplicado diretamente na forma de látex, como é o caso de tintas, vernizes e adesivos.

O monômero é uma substância orgânica que, no caso das polimerizações em emulsão, apresenta uma solubilidade limitada na fase aquosa e incha o polímero formado. Desta forma, quando se misturam água e monômero, o sistema se separa em duas fases (aquosa e orgânica). Quando o sistema é agitado, a fase orgânica se encontra na forma de gotas dispersas na fase aquosa contínua.

O emulsificante, também chamado de surfactante ou simplesmente de sabão, é utilizado para prover estabilidade coloidal às partículas de polímero. O emulsificante é composto por uma longa cadeia hidrocarbonada de natureza hidrofóbica com uma extremidade hidrofílica. Quando são adicionadas pequenas quantidades de emulsificante, este se encontra disperso na fase aquosa e na superfície das gotas de monômero e/ou partículas de polímero, estabilizando-as.

A partir de uma determinada concentração de emulsificante (concentração micelar crítica, CMC), que depende do tipo de emulsificante e da presença de eletrólitos na fase aquosa, são formados agregados de emulsificante chamados de micelas.

Nestas micelas os grupos hidrofílicos se orientam em direção à fase aquosa e os grupos hidrofóbicos se dirigem para o interior. Quando o sistema se encontra acima da CMC, a solubilidade aparente do monômero aumenta, já que este é parcialmente absorvido pela região hidrofóbica das micelas.

Normalmente os iniciadores utilizados nas reações de polimerização em emulsão são solúveis na fase aquosa. A partir do instante em que um deles é adicionado ao sistema, inicia-se a decomposição e a geração de radicais a uma velocidade que depende da natureza química do iniciador, do pH do meio e da temperatura do sistema (SAYER, 1994).

A polimerização em emulsão foi desenvolvida para ampliar o processo produtivo do látex (sintético) em escala industrial. Todos os dias milhões de toneladas de látex sintético são preparados através do processo de polimerização em emulsão dando origem a vários derivados, resultando numa intensa ligação entre a academia, indústrias e laboratórios (LOVELL e EL-AASSER, 1997).

Ao longo de vários estudos constatou-se que a baixa viscosidade do látex permite uma maior dissipação de calor facilitando o controle da temperatura; além disso, quando se utiliza água como meio dispersante, o produto apresenta vantagens ambientais e econômicas, se comparados aos que utilizam solventes orgânicos poluentes e de custos elevados (LOVELL e EL-AASSER, 1997).

Uma das grandes vantagens deste processo é a obtenção de polímeros de alto peso molecular com altas taxas de reação e um fácil controle da temperatura. Entretanto, devido ao seu caráter multifásico e da complexidade dos mecanismos envolvidos, a polimerização em emulsão impõe dificuldades quanto ao monitoramento, modelagem e controle do processo.

Este processo tem uma grande importância devido à variedade de produtos obtida, inclusive em escalas industriais, contemplando a produção de tintas, adesivos, borrachas, cosméticos, fármacos entre vários outros.

2.1.1 - Mecanismos da polimerização em emulsão

A reação de polimerização em emulsão segue o mecanismo clássico via “Radicaes Livres”. A literatura apresenta um vasto número de referências sobre o tema, a exemplo do

livro de LOVELL e EL-AASSER (1997). De acordo com este mecanismo, existem três diferentes etapas reacionais principais: iniciação, propagação e terminação. Na iniciação irá ocorrer a formação de espécies reativas, como os radicais livres que atacam as moléculas monoméricas, dando início ao processo. Na propagação, o núcleo reativo que foi formado na iniciação se adiciona a uma molécula de monômero formando um novo núcleo reativo, de cadeia maior e assim sucessivamente atingindo assim a fase do crescimento da macromolécula.

A desativação da molécula em crescimento pode ocorrer de várias formas, sendo chamada de terminação, pois acarreta na terminação do crescimento da macromolécula. Para isso podem ser utilizados inibidores que destroem os centros ativos, como: hidroquinona, oxigênio, enxofre, etc. No momento em que se inicia a cadeia polimérica, o crescimento é muito rápido, obtendo altos graus de polimerização logo no início da reação.

Em 1945, Harkins elaborou uma teoria na qual procurava explicar qualitativamente os fenômenos envolvidos na polimerização em emulsão. Posteriormente, Smith e Ewart complementaram o modelo proposto em 1948 de forma quantitativa.

Na Figura 1, a teoria proposta por Harkins, inicialmente o sistema é composto por gotas de monômero estabilizadas pelo emulsificante, pelas micelas contendo monômero dissolvido e pela fase aquosa.

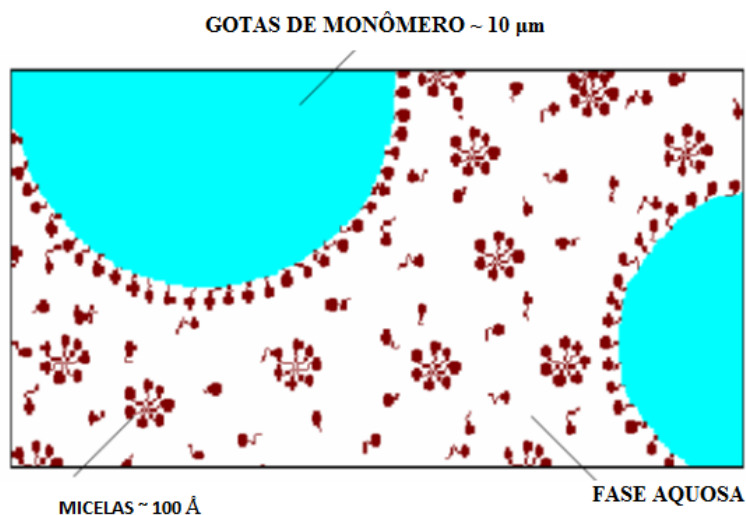


Figura 1 – Polimerização em emulsão (Sayer, 1994)

Com a adição de iniciador solúvel na fase aquosa, este iniciador se decompõe termicamente ou por reação de oxirredução formando radicais livres, iniciando dessa forma a

polimerização. As partículas de polímero inchadas por monômero e estabilizadas por emulsificante que Harkins denominou de intervalo I da polimerização em emulsão ilustrado na Figura 2 têm como característica a nucleação de novas partículas, pela entrada de um radical em uma micela com monômero dentro, formando uma cadeia de polímero. Com a propagação da reação e crescimento da cadeia com possível entrada de novos radicais, resulta na formação de uma partícula polimérica, com conseqüente aumento da taxa de reação e o aumento do número de partículas (LUCIANO, 2007).

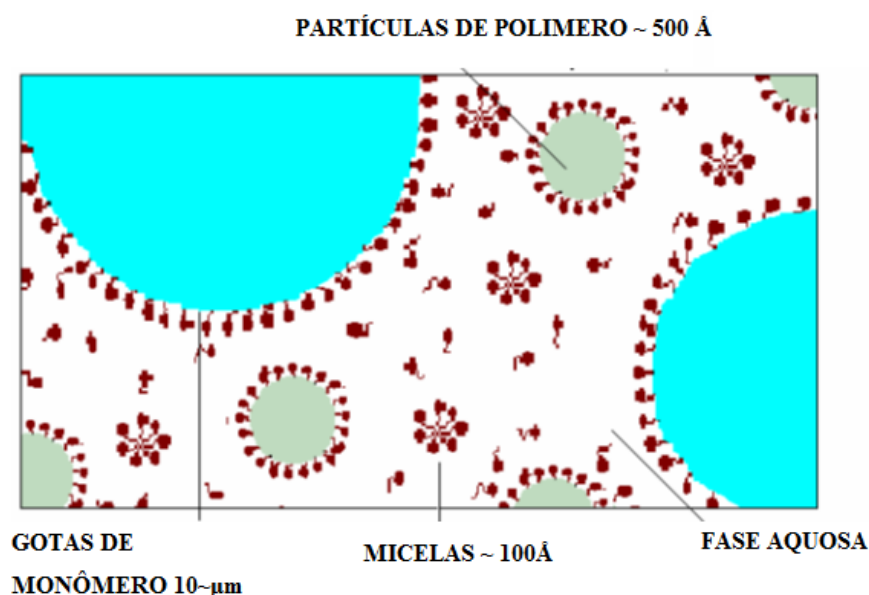


Figura 2 – Polimerização em emulsão, intervalo I segundo Harkins. (SAYER, 1994).

No decorrer da reação, uma quantidade crescente de emulsificante é requerida para estabilizar as partículas de polímero em crescimento, até o esgotamento das micelas indicando o final do período de nucleação micelar denominada por Harkins como intervalo II. Como mostrada na Figura 3, essa fase é caracterizada pelo crescimento do tamanho de partículas e uma redução no número e tamanho das gotas de monômeros que vão migrando das gotas para as partículas onde ocorre a polimerização. A concentração de monômero e o número de partículas são constantes nesta fase, desta forma a taxa da reação também permanece constante (LUCIANO, 2007).

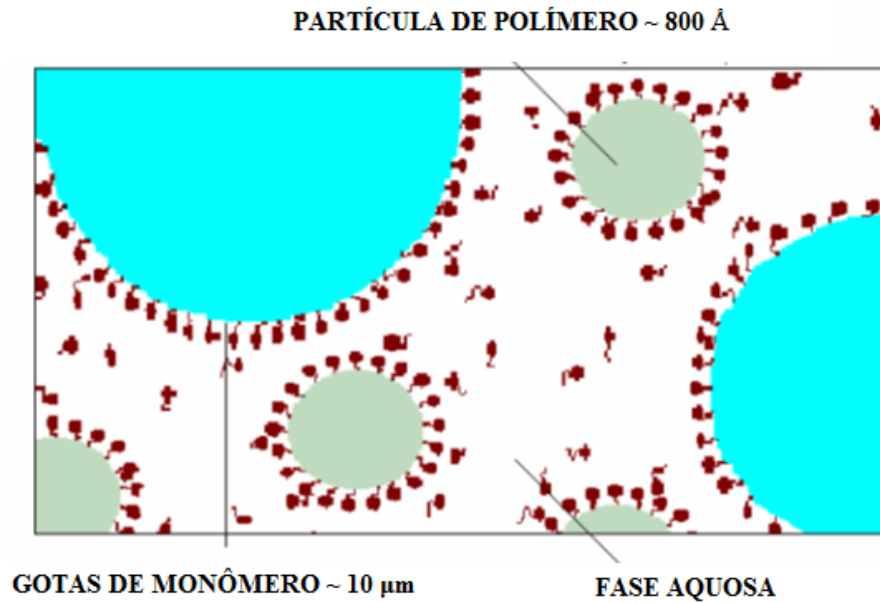


Figura 3 – Polimerização em emulsão, intervalo II segundo Harkins. (SAYER, 1994).

Finalmente, as gotas de monômero também desaparecem e a reação prossegue até o consumo completo do monômero dissolvido nas partículas de polímero denominada também por Harkins como intervalo III, conforme Figura 4. Nesta etapa, como a concentração de monômero nas partículas decresce, ocorre um aumento da viscosidade das partículas que promove um aumento do número médio de radicais por partícula e, conseqüentemente, resulta no aumento da velocidade de polimerização.

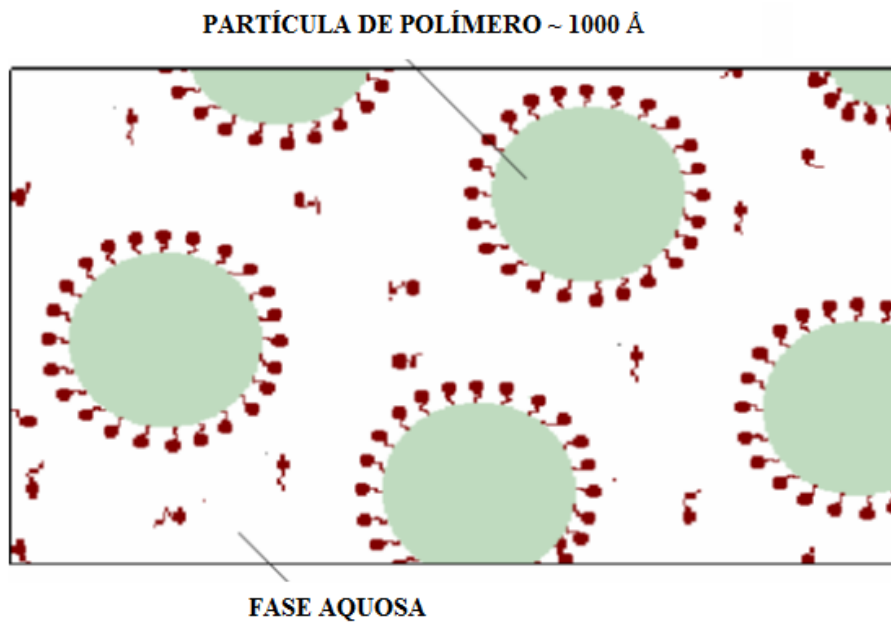


Figura 4 – Polimerização em emulsão, intervalo III segundo Harkins. (SAYER, 1994).

2.1.2 – Polimerização em Microemulsão

Atualmente, são conhecidas pelo menos três diferentes técnicas de polimerização em emulsão, são elas: macroemulsão, miniemulsão e microemulsão. Como os nomes implicam, a principal distinção entre estas três categorias reside no tamanho das gotas. A segunda maior distinção entre estas três categorias é a estabilidade da emulsão (EL AASSER e SUDOL, 1997).

A Figura 5 ilustra de forma geral a relação entre o tamanho da gota e a estabilidade da emulsão nas três categorias: macroemulsão, miniemulsão e microemulsão.

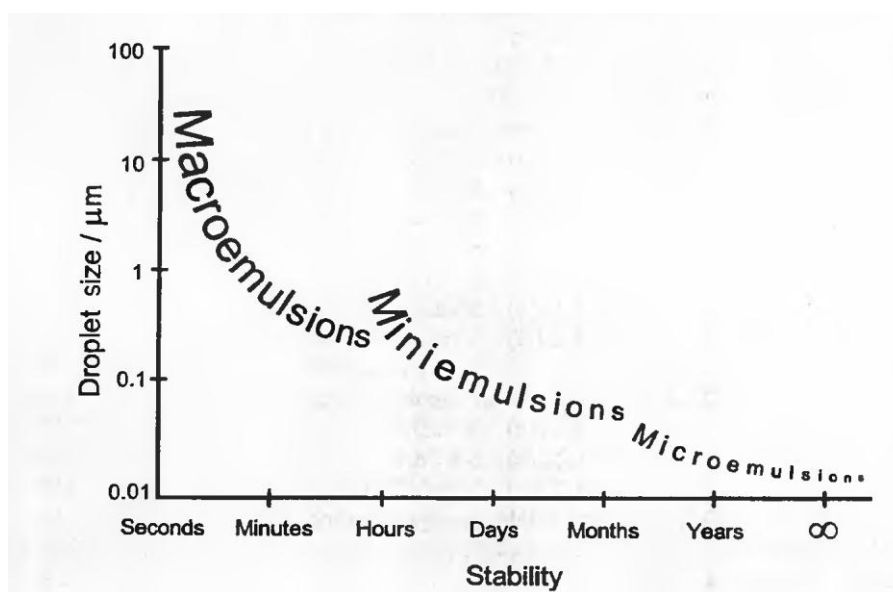


Figura 5 – Relação entre tamanho de partícula e estabilidade da emulsão. (EL AASSER e SUDOL, 1997).

Microemulsões são termodinamicamente estáveis e o seu tamanho de gota varia entre 10 a 50 nm. Elas têm uma estabilidade que pode variar de meses até anos. As Microemulsões são formadas por água, monômero, emulsificante e um co-surfactante, e um iniciador solúvel em água. Segundo EL AASSER e SUDOL (1997), quantidades relativamente grandes de mistura de emulsificantes, normalmente um alceno de cadeia longa ou álcool mais um emulsificante iônico, são usados para o preparo dessas emulsões. A tensão superficial da microemulsão alcança valores muito baixos necessários para estabilizar gotas tão pequenas.

Ressalta-se também que as microemulsões também são uma forma eficaz de preparar nanolátex e de fazer polímeros de alto peso molecular (CANDAU, 1999).

2.1.3 – Polimerização em Miniemulsão

A polimerização em miniemulsão possui características intermediárias entre a macroemulsão e a microemulsão. Ela é normalmente formada por um sistema de água, monômero, emulsificante e um cossurfactante que pode ser um alcano de cadeia longa ou um álcool. A função do cossurfactante pode ser dupla; pode atuar em combinação com o emulsificante para criar uma barreira à coalescência da gota e/ou pode limitar a difusão das gotas menores para maiores, fenômeno denominado “Ostwald ripening” ou envelhecimento difusional. Em virtude de sua baixa solubilidade em água, pode ser mantido um pseudo-equilíbrio entre as gotas de tamanho e composição diferentes, provendo assim, maior estabilidade a miniemulsão. Para o preparo da miniemulsão pode-se utilizar, além da ultrasonificação, o microfluidizador e o dispersor rotor-estator (EL AASSER e SUDOL, 1997).

Os surfactantes utilizados para a polimerização em miniemulsão devem reunir os mesmos requisitos como os da polimerização em emulsão (EL-AASSER e SUDOL, 1997; LANDFESTER, 2001): (i) ter uma estrutura específica com grupos polares e não polares; (ii) ser mais solúvel na fase aquosa bem como estar prontamente disponível para adsorção na superfície das gotas; (iii) adsorver fortemente e não ser facilmente deslocado quando duas gotas colidem; (iv) reduzir a tensão interfacial para 5×10^{-3} N/m ou menos; (v) prover um potencial eletro-cinético suficiente para as gotas em emulsão; (vi) ser utilizado em pequenas concentrações; (vii) ser relativamente barato, não tóxico e seguro para manusear.

Na miniemulsão a tensão superficial se encontra bem acima da saturação da solução de surfactante, isto é, não existem micelas presentes (LANDFESTER, 2001). A formação de micelas neste processo é indesejável. Nesta técnica, a reação de polimerização deve ocorrer preferencialmente nas gotas de monômero.

2.2 – Condutivimetria

A condutivimetria constitui um ramo da Física dedicada à medida de propriedades elétricas a exemplo de capacitância, condutância e condutividade elétrica. Condutividade elétrica é definida como a capacidade de um material ou uma solução em conduzir corrente

elétrica. Corrente elétrica consistem movimento de elétrons carregados negativamente ou o movimento dos elétrons em direção ao fluxo de carga elétrica positiva (LOWRIE, 1997).

Os materiais diferem na mobilidade dos elétrons e esta diferença é quantificada pela medida da resistividade elétrica (o inverso da condutividade elétrica). Nos metais, os portadores de carga são os elétrons livres, que podem se mover através do meio. Em soluções aquosas, os portadores de cargas são os íons que resultaram da dissociação de compostos inorgânicos. Estes compostos ou substâncias (chamados eletrólitos) são componentes chave para conduzir eletricidade em soluções eletrolíticas ou aquosas (SKOOG *et al.*, 2002).

A Medida de condutividade em reações de polimerização tem mostrado vantagens se comparado a outros métodos. O condutímetro é um instrumento relativamente simples e barato se comparadas às técnicas caras e sofisticadas de espalhamento de luz, com o qual se pode inferir em linha propriedades da superfície do látex, como Número de partículas por litro de látex e monitorar o teor de cobertura das partículas por emulsificante. A partir de um condutímetro é possível monitorar e controlar fenômenos indesejados como as coagulações e renucleações e eventuais formações de diferentes populações de partículas (distribuição bimodal, trimodal) (SANTOS, 2003).

2.2.1 – Fundamentos da Condutivimetria

A condutivimetria é a ciência da medida da capacidade que um sistema possuiem transportar cargas elétricas ou conduzir corrente elétrica. Tal capacidade é conhecida como condutância e corresponde ao inverso da resistência elétrica, constituindo uma propriedade característica do material e importante na classificação de materiais entre bons e maus condutores de eletricidade. Quando a condutância de um sistema é avaliada em uma seção reta uniforme e de distância definida, tem-se então uma medida de condutividade (SANTOS, 2003).

No caso de soluções, a condutividade resulta da soma das contribuições de todos os íons presentes no meio. Embora todos os íons presentes contribuam para a condução de eletricidade, a fração da corrente transportada por uma dada espécie iônica depende de sua concentração relativa e da facilidade com que se movimenta no meio (SANTOS, 2003). A condutividade específica de um eletrólito varia com a concentração e depende da temperatura (CENTIFUEGOS e VAITSMAN, 2000). O aumento da condutividade é devido ao incremento do número de íons por unidade de volume da solução. Para efeitos de

padronização, convencionou-se tabular na literatura a condutividade de um mol de íons sob diluição infinita como a condutividade específica (ou equivalente) do íon (SANTOS, 2003).

A unidade utilizada normalmente utilizada para a medida de condutância é o Siemens (S), embora muitos autores façam analogia com a unidade de resistência elétrica, ‘ohm’, e com isso, algumas unidades têm sido empregadas indistintamente, segundo a Equação 2.1.

$$\text{Condutância} \equiv \text{ } ^\circ \text{S} = (\text{ohm})^{-1} = \Omega^{-1}. \quad 2.1$$

A Figura 6 representa um esquema de um condutivímetro para medida de condutividade de soluções.

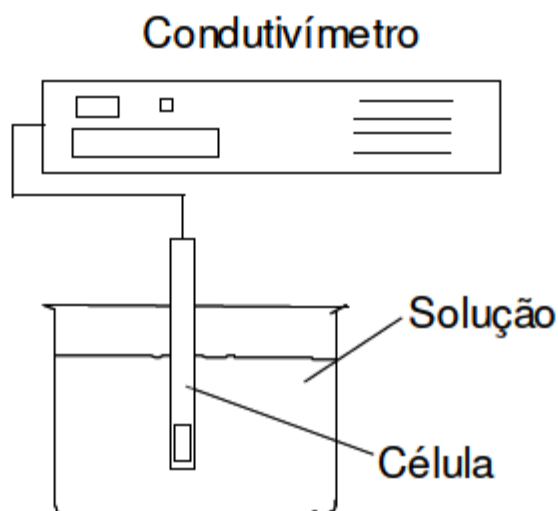


Figura 6 – Representação esquemática de medida de condutivimetria em uma solução. (SANTOS, 2003).

A condutividade de uma solução eletrolítica aumenta com o aumento da temperatura, este efeito torna a solução menos viscosa e diminui a solvatação, permitindo que os íons se movimentem com maior velocidade (CENTIFUEGOS e VAITSMAN, 2000). Assim, qualquer condutivímetro é equipado com um sensor de temperatura para correções das medidas em relação à condutividade de uma solução de referência (SANTOS, 2003). A condutividade varia também com a viscosidade da solução, a constante dielétrica do solvente, a mobilidade dos íons, a existência de pontes de hidrogênio, além da composição do meio (FILHO, 2007).

2.2.2 – Condutivimetria aplicada à polimerização

Os trabalhos de condutivimetria aplicada à polimerização datam de 1959. Estes trabalhos tratam de diferentes tipos e sistemas de polimerização, com objetivos bastante variados, conforme resumido na Tabela 1:

Tabela 1 – Tipos e sistemas de polimerização envolvendo aplicação da condutivimetria.

Referência	Tipo de Polimerização	Sistema	Propriedade observada
WARFIELD e PETREE (1959)	Massa	FTALATO DE DIALILA/BPO	Conversão
MAZUR (1977)	Massa	MMA/BPO	Variação do sinal de condutividade c/ as impurezas ionizáveis
BALOGH (1990)	Solução	ISOBUTILENO/DICLOROMETANO	Observação de espécies iônicas livres e de dipolo
FONTENOT e SHORK (1993)	Miniemulsão e Macroemulsão	MMA/HEXADECANO	Mecanismos cinéticos
JANSSEN (1994)	Encapsulamento Polimérico	ESTIRENO/MMA/ SDS	Mecanismos cinéticos
REIMERS e SHORK (1996)	Miniemulsão	MMA	Identificar mecanismos de nucleação
GAN (1997)	Microemulsão	MMA/HEMA/EMULSIFICANTE NÃO IÔNICO	Mecanismos cinéticos
SULIMENKO (2001)	Oxidativa	ANILINA, PERSULFATO DE AMÔNIA	Análise de forças iônicas p/ diferentes corridas de polimerização

Na tabela acima podemos ressaltar o sucesso da técnica de condutivimetria no acompanhamento dos mecanismos cinéticos nos estudos de JANSSEN(1994) E GAN(1997), e da identificação dos mecanismos de nucleação de REIMERS E SHORK (1996).

NOEL *et al.*(1995) utilizaram a condutivimetria para estudar o grau de inchamento de partículas poliméricas pelo monômero na polimerização em emulsão e copolimerização do MMA e do Estireno. De acordo com o estudo, o condutivímetro pode indicar o instante em que as partículas poliméricas estão saturadas de monômero.

SANTOS *et al.*(2003; 2004) utilizaram medidas de condutividade em linha para monitorar toda a evolução do número de partículas na polimerização em emulsão do estireno, com o dodecilsulfato de sódio (SDS) como emulsificante aniônico e persulfato de potássio como o iniciador. Além disso, um modelo semi-empírico foi construído para descrever o sinal da condutividade em função da composição do látex e da temperatura do reator. O

modelo podia prever o número de partículas do polímero no látex e das concentrações do emulsificante nas partículas, micelas e livre em fase aquosa.

BOUTTI *et al.* (2004) utilizaram medidas de condutividade e tensão superficial, para determinar a quantidade de emulsificante disponível na fase aquosa e assim avaliar a partição de uma mistura de emulsificantes aniônico (Disponil FES 32 IS) e não iônico (Disponil A 3065),.

SANTOS JR *et al.* (2007)efetuaram o monitoramento em linha e *in-situ* da dinâmica do emulsificante iônico num reator de polimerização em emulsão usando medidas de condutividade e de potencial elétrico via eletrodos íon-seletivos. Foram estudadas e comparadas as técnicas de condutivimetria e de potenciometria (eletrodos íon-seletivos)aplicadas aos emulsificantes iônicosdodecil sulfato de sódio (SDS) e o brometo de dodeciltrimetilamonio (DTAB).

ABEDINI e SHAHROKHI (2008) utilizaram a condutivimetria para estimar a quantidade de emulsificante necessária para atingir uma DTP (Distribuição de Tamanho de Partícula) ótima, empregando um modelo matemático na descrição do processo de polimerização de estireno em emulsão.

2.3– Líquidos iônicos.

Líquidos iônicos (LI) são sais que sobtemperatura ambiente encontram-se em estado líquido. Os LISconstituem uma nova classe de solventes iônicos que vem se revestindo de importância nos últimos anos, por conta de suas propriedades físico-químicas diferenciadas, como baixa pressão de vapor, estabilidade térmica, estabilidade química, alta condutividade elétrica, não volatilidade, boas propriedades catalíticas, entre outras.Por causa dessas propriedades os líquidos iônicos vêm sendo investigados como solvente ou aditivos para funções bastante diversificadastais como catalisador, emulsificante, desemulsificante, solventes, síntese de nanomateriais, etc (BALTAZAR *et al.*, 2007; DONG *et al.*, 2008).

Os líquidos iônicos se tornaram muito populares pelo seu potencial como “solventes projetados”, isto é, com uma escolha cuidadosa de ânions e cátions podem ser obtidas diferentes propriedades de interesse para diversas aplicações (HUDDLESTON *et al.*, 2001).

2.3.1 – Relação estrutura versus propriedades.

Mais de 10^8 tipos de líquidos iônicos podem ser formados combinando diferentes cátions e ânions (SEDDON, 1999). Nas Figuras 7 e 8 observam-se exemplos de cátions e ânions formadores de líquidos iônicos (COLLINS, 2006):

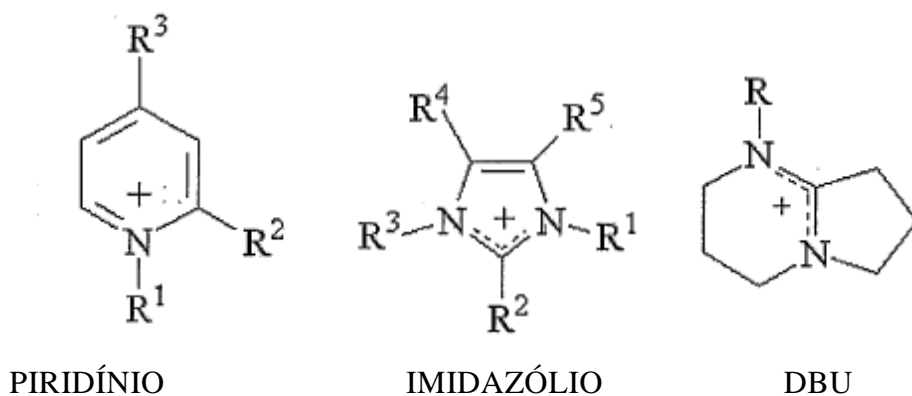


FIGURA 7 – Exemplo de cátions formadores de LI (COLLINS, 2006).

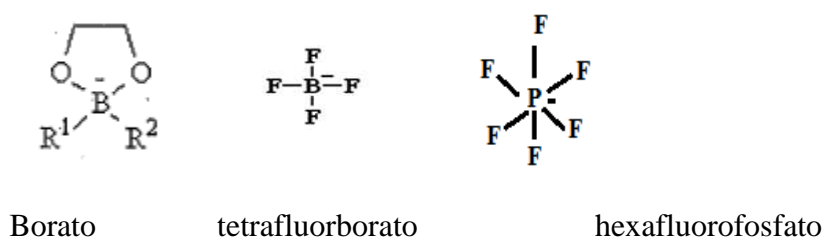


FIGURA 8 – Exemplo de ânions formadores de LI (COLLINS, 2006).

Os líquidos iônicos apresentam uma grande variação nas suas propriedades físico-químicas em função do ânion e do cátion (HUDDLESTON *et al.*, 2001). O tipo do ânion determina mais fortemente a estabilidade térmica e sua miscibilidade em água. Para exemplificar esta última propriedade podem ser citados os ânions hidrofílicos (como cloreto e iodeto), os quais conferem miscibilidade ao LI em qualquer proporção com água (HUDDLESTON *et al.*, 2001), ao passo que o ânion PF₆ limita a solubilidade dos LIs em água. Por sua parte, o cátion influencia principalmente propriedades como viscosidade, hidrofobicidade, ponto de fusão e densidade, entre outras.

Nesta dissertação a propriedade físico-química de interesse dos LIs é o seu caráter anfifílico, ou seja, possuir duas regiões estruturais, uma hidrofílica (ou polar) e outra hidrofóbica (ou apolar) presentes na mesma molécula. Em função da presença de grupos de polaridades distintas, os líquidos iônicos podem se localizar nas interfaces das fases fluídas imiscíveis diminuindo a sua tensão interfacial e proporcionando maior estabilidade coloidal e alto sinal de condutividades a fim de se monitorar o processo de polimerização.

Outra característica importante dos líquidos iônicos nesse trabalho é a sua auto-agregação micelar. Quando são adicionados compostos anfifílicos numa solução aquosa, esses compostos irão se localizar na interface água/ar com a parte hidrofílica voltada para a água enquanto a parte hidrofóbica ficará voltada para fora da solução. À medida que são adicionados mais compostos anfifílicos atinge-se a chamada concentração micelar crítica (CMC), concentração na qual ocorre uma saturação do meio de tal forma que as moléculas adicionadas irão se auto-organizar sob a forma de micelas com sua parte polar voltada para o exterior do agregado e sua parte apolar voltada para o interior. A Figura 9 representa um esquema de compostos anfifílicos sendo adicionados a uma solução aquosa até atingir a CMC.

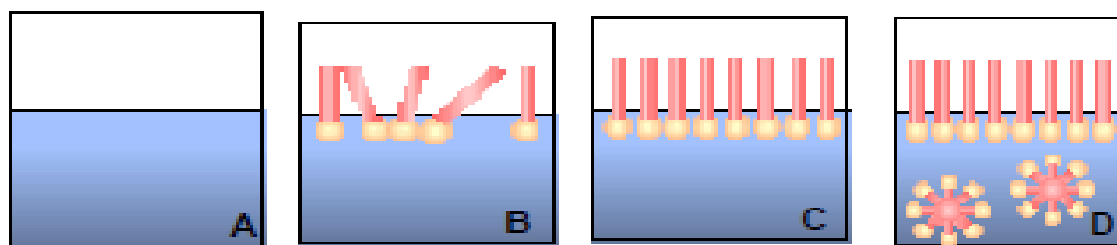


FIGURA 9 – Representação de compostos anfifílicos sendo adicionados numa solução aquosa (SILVA *et al.*, 2003).

Nos últimos anos, o estudo das propriedades interfaciais dos líquidos iônicos tem recebido bastante atenção. Um importante aspecto nos LIs com o cátion imidazólio [$C_n\text{mim}$] é que os mesmos possuem um caráter eminentemente anfifílico. Pode-se afirmar que os líquidos iônicos baseados neste cátion tendem a apresentar um comportamento interfacial e de agregação semelhante aos exibidos pelos surfactantes catiônicos (LEMOS, 2007).

Diversos autores tais como INOUE *et al.* (2007), BAI *et al.* (2008), BALTAZAR *et al.*, (2007) e DONG *et al.* (2008) estudaram o comportamento de auto-agregação dos LIs e determinaram as suas CMCs via técnicas de condutivimetria e tensiometria.

INOUE *et al.* (2007), JUNGnickel *et al.* (2008), LUCZAK *et al.* (2008) e DONG *et al.* (2008) com o objetivo de estudar o efeito do tamanho da cadeia alquílica do cátion no comportamento de agregação dos líquidos iônicos utilizaram uma série de líquidos iônicos com a estrutura catiônica e aniônica fixa, mas variando o comprimento da cadeia alquílica de cátions do tipo cloreto de 1-alkil-3-metilimidazólio ($[C_n\text{mimCl}]$; $n = 4, 6, 10, 12, 16$). O comportamento da agregação destes LIs foi determinado por três técnicas: condutivimetria, tensiometria e espectrofotometria de fluorescência. Nesta revisão serão enfatizadas as investigações utilizando as técnicas de condutivimetria e tensiometria, com foco em líquidos iônicos baseados em sais de imidazólio. As Tabelas 2 a 6 resumem as CMCs encontradas na literatura para as principais famílias de líquidos iônicos. Observa-se de modo geral que o efeito da temperatura na CMC dos LIs é relativamente baixo. Em particular, para LIs do tipo brometo de aquil-imidazólio, variações de temperatura da ordem de 50°C resultam em variações de condutividade inferiores a 10%. Em geral, os dados apresentados seguem uma relação logarítmica entre CMC e o número de carbonos presentes na cadeia alquil, conforme a correlação de KLEVENS (1953) (Equação 2.2). Nesta expressão, quanto maior o número de carbonos na cadeia alquil menor será o valor da CMC do LI.

$$\text{Log CMC} = A - Bx \quad 2.2$$

Onde: A, B são Constantes e x representa o número de carbonos na cadeia alquil.

Tabela 2 – Medidas de CMC(mM) através da técnica de condutivimetria (INOUE *et al.* 2007).

LI	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	CMC(mM)
C ₁₂ mimBr	15,0	10,1
	20,0	9,60
	25,0	9,53
	30,0	10,1
	35,0	10,4
C ₁₄ mimBr	15,0	2,65
	20,0	2,63
	25,0	2,61
	30,0	2,70
	35,0	2,80
C ₁₆ minBr	20,0	0,650
	25,0	0,653
	30,0	0,667
	35,0	0,716
	40,0	0,762

Tabela 3 – Medidas de CMC(mM) através técnica de tensiometria (GENG *et al* 2010).

LI	T (°C)	CMC (mM)
C ₁₂ minBr	5	10,30± 0,05
	15	9,84 ±0,05
	25	9,68± 0,05
	35	10,10± 0,05
	45	10,50± 0,05
	55	10,90± 0,06
C ₁₄ minBr	5	2,79 ±0,01
	15	2,71 ± 0,01
	25	2,69 ± 0,01
	35	2,74 ± 0,01
	45	2,82 ± 0,01
	55	2,89 ± 0,01
C ₁₆ minBr	5	0,53 ± 0,01
	15	0,52 ± 0,01
	25	0,51 ± 0,01
	35	0,52 ± 0,01
	45	0,54 ± 0,01
	55	0,57 ± 0,01

Tabela 4 – Medidas de CMC(mM) através técnica de condutivimetria (Baiet *al* 2008).

LI	T(°C)	CMC (mM)
C ₈ minCl	35	200
C ₁₀ minCl	35	62
C ₁₂ minCl	35	14
C ₁₄ minCl	35	3,8

Tabela 5 – Medidas de CMC(mM) a 25°C através técnica de tensiometria e medidas de tensão superficial na CMC (mN/m)(Baltazar *et al* 2007).

LI	CMC (mM) por Tensiometria	Medidas da Tensão (mN/m) na CMC
C ₆ bimBr	271	42
C ₈ bimBr	41	40
C ₁₀ bimBr	6,3	36
C ₁₂ bimBr	2,4	38
C ₁₆ bimBr	0,1	45
C ₆ mimBr	470	39
C ₈ minBr	121	41
C ₁₀ minBr	20	39
C ₁₂ minBr	4,3	35
C ₁₆ minBr	0,8	41
C ₈ oimBr	5,6	32
C ₁₂ dimBr	0,1	28
C ₈ (bim) ₂ -2Br	323	47
C ₁₀ (bim) ₂ -2Br	117	38
C ₁₂ (bim) ₂ -2Br	72	46
C ₁₀ (mim) ₂ -2Br	149	38
C ₄ (dim) ₂ -2Br	2,0	35
C ₁₂ (dim) ₂ -2Br	0,6	48

Tabela 6 – Medidas de CMC(mM) através técnica de condutivimetria e tensiometria (Luczak *et al* 2008).

LI	T(°C)	CMC (mM) por condutivimetria	CMC (mM) por Tensiometria
C ₆ mimCl	25	-	900
C ₈ mimCl	25	234	220
C ₁₆ mimCl	25	1,41	1,13
C ₁₈ mimCl	25	0,45	0,4
C ₂ mimBr	25	1900	2500
C ₄ mimBr	25	900	800
C ₆ mimBr	25	400	600
C ₈ mimBr	25	150	150
C ₉ mimBr	25	30	40
C ₁₀ mimBr	25	32,9	29,3
C ₁₂ mimBr	25	9,8	10,9
C ₁₄ mimBr	25	2,5	-
C ₁₆ mimBr	25	0,65	-
C ₄ mimBF ₄	25	820	800
C ₄ mimC ₈ SO ₄	25	31	40,5
C ₄ mimTFMS	25	-	782
C ₈ mimI	25	150	100
C ₁₂ mimBF ₄	25	7,6	9,2
C ₁₆ mimBF ₄	40	-	1,37

2.3.2 – Propriedades Elétricas dos líquidos iônicos.

Os Llistêm diversas propriedades físico-químicas bastante interessantes para diversos tipos de aplicações. Entre elas podem ser destacadas sua alta condutividade elétrica e a sua constante dielétrica que quantifica a capacidade do material em armazenar energia eletromagnética.

Mantendo-se o mesmo ânion evariando-se o comprimento do substituinte alquil verifica-se uma diminuição na condutividade. Outro fator determinante na condutividade dos líquidos iônicos é o tamanho das espécies iônicas. Foi verificado que sais com espécies iônicas pequenas tendem a ser mais condutivos que compostos com espécies maiores CONSORTI *et al.*, (2001).

VILA *et al.* (2007) estudaram a influência do tamanho do ânion sobre a condutividade, mantendo-se o cátion. Eles observaram que à medida que aumenta o tamanho do ânion (Cl⁻ < Br⁻ < BF₄⁻) aumenta também a condutividade elétrica. Segundo estes autores este comportamento é explicado pelo decréscimo da densidade de carga elétrica que ocorre na medida em que cresce o tamanho do ânion, favorecendo a mobilidade dos ânions dentro do

líquido. Esta regra observada tem comportamento invertido para os ânions ($\text{PF}_6^- < \text{ES}^- < \text{TY}^-$), valendo a regra onde menor tamanho significa maior mobilidade e, por conseguinte, maior condutividade. Tais resultados estão mostrados na Tabela 7. Desta maneira, observa-se que o aumento do tamanho do ânion tem dois efeitos opostos na condutividade elétrica: diminuição da mobilidade (diminui a condutividade) e o decréscimo da densidade de carga elétrica (favorece a mobilidade e aumenta a condutividade).

WIDEGREN *et al* (2005) utilizaram a equação de Stokes–Einstein para prever o comportamento da condutividade em função da cadeia alquílica do cátion e do tipo do ânion, conforme a Equação 2.3.

$$D_i = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_i} \quad 2.3$$

Onde D_i é difusividade da espécie i , k_B é a constante de Boltzmann, T é temperatura, η é a viscosidade e r_i é o raio da espécie i . Na ausência do emparelhamento de íons, D_i é diretamente proporcional a condutividade, k . A partir da Equação 2.3, os autores relacionaram a condutividade do $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$, $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$, e $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Uma vez que $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ é o menor cátion e que possui a menor viscosidade, logo tem o maior D_i , sendo portanto o mais condutivo quando comparado com os três LIs baseados no ânion $[\text{Tf}_2\text{N}]$. Para prever a condutividade do $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{PF}_6]$ comparando com os três LIs baseados no ânion $[\text{PF}_6]$ é mais difícil, uma vez que este LI é mais viscoso que os três estudados, mas também possui um ânion menor. WIDEGREN *et al* (2005) constataram experimentalmente que a viscosidade, η , mais alta tem um efeito maior do que o pequeno tamanho do ânion, por isso o $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{PF}_6]$ é o LI menos condutivo, como pode ser observado na Tabela 8.

WAKAI *et al.* (2005) observaram que as técnicas convencionais para medição das constantes dielétricas dos líquidos iônicos são falhas, devido às amostras estarem em curto-circuito pela alta condutância elétrica e propuseram determinar experimentalmente as constantes dielétricas dos líquidos iônicos pela espectroscopia dielétrica, que são utilizadas com sucesso para soluções eletrolíticas. A Tabela 9 apresenta os valores das constantes dielétricas e as condutividades elétricas para líquidos iônicos baseados no cátion imidazólio. De acordo com os resultados apresentados, a constante dielétrica ϵ' diminui com o aumento do comprimento da cadeia alquílica. Em relação ao ânion é observado: $\text{NTf}_2 > \text{BF}_4 \approx \text{PF}_6$. Os autores classificaram os Líquidos Iônicos estudados como meios de polaridade moderada.

Tabela 7 - Condutividade Elétrica para LI's baseados no cátion Imidazólio com diferentes ânions a 100°C.(VILA *et al*2007).

Composto	$\sigma(\text{mS.cm}^{-1})$
[C ₂ MIM] Cl	30,0
[C ₂ MIM] Br	32,2
[C ₂ MIM] BF ₄	69,0
[C ₂ MIM] PF ₆	37,0
[C ₂ MIM] ES	32,9
[C ₂ MIM] TY	12,89
[C ₈ MIM] BF ₄	0,0583 ^a
[C ₈ MIM] PF ₆	0,0259 ^a

^a KANAKUBO *et al* (2007)

Tabela 8 - Condutividade Elétrica para LI's baseados no cátion Imidazólio com diferentes cátion e ânions a 298,15 K. (WIDEGREN *et al*2005)

Composto	$\sigma(\text{S.cm}^{-1})$
[C ₂ MIM] Tf ₂ N	0,912
[C ₄ MIM] Tf ₂ N	0,406
[C ₆ MIM] Tf ₂ N	0,218
[C ₄ MIM] PF ₆	0,146

Tabela 9 – Constante Dielétrica para LI's baseados no Cátion Imidazólio a 298,15 K. (WAKAI *et al*2005).

Composto	ϵ
[emim] NTf ₂	15,2 ± 0,3
[emim] BF ₄	12,8 ± 0,6
[bmim] BF ₄	11,7 ± 0,6
[bmim] PF ₆	11,4 ± 0,6
[hmim] PF ₆	8,9 ± 0,9
[omim] BF ₄	-
[omim] PF ₆	-

2.3.3 – Aplicações em reações de polimerização.

Os processos heterogêneos de polimerização são desejáveis em alguns casos para uma separação fácil do produto. Em particular, processos de polimerização tais como emulsões e suspensões em solução aquosa, vêm sendo adotados extensamente para a obtenção de produtos assim como polímeros especializados para aplicações avançadas.

GUERRERO-SANCHEZ *et al* (2006) estudaram e concluíram que soluções aquosas de líquidos iônicos constituem meios poderosos para reações de polimerização em suspensão. Foram utilizados como estabilizantes o [C₄MIM] [Cl], [C₁₀MIM] [Cl] e o [C₁₆MIM] [Cl], onde os autores concluíram que a concentração do LI bem como o tamanho da cadeia de carbono influenciam fortemente o tamanho da partícula no final da reação, assim como confirmaram a eficácia do uso do LI como agente de estabilização.

YAN e TEXTER (2006) utilizaram [C₁₂MIM] [Br] com êxito como estabilizante da polimerização do MMA em microemulsão e concluíram que o LI é muito útil para estabilizar microemulsão e produzir nanopartículas poliméricas, géis, e materiais porosos.

QIU e TEXTER (2008) propuseram uma revisão onde estudam mais uma vez a utilização de LI em microemulsão, chegando à conclusão que os LIs podem tanto substituir um emulsificante bem como atuar como co-surfactante.

Nesta revisão, constata-se uma grande carência de trabalhos relacionando o uso de líquidos iônicos nas reações de polimerização heterogêneas, sobretudo em emulsão. Assim, o estudo de sistemas de polimerização em emulsão na presença de LIs é ainda um tema novo dentro da Engenharia de Processos, estimulando assim o desenvolvimento desta dissertação.

3. Materiais e Métodos

Nesta seção serão descritos os materiais e métodos utilizados no estudo da determinação da concentração micelar crítica (CMC) dos emulsificantes e nas sínteses de polímeros, incluindo descrição da unidade experimental, os reagentes, procedimentos experimentais adotados e a caracterização das amostras coletadas.

3.1 Reagentes

Para a determinação da CMC dos emulsificantes foram utilizados os seguintes reagentes: Água Milli-Q deionizada no sistema Millipore Corp.; Brometo de Dodeciltrimetilamônio (DTAB) fornecidos pela Acros Organics (99%); cloreto de 1-dodecil, 3 metil -imidazolium ($C_{12}mimCl$), cloreto de 1-hexadecil, 3 metil -imidazolium ($C_{16}mimCl$), tetrafluorborato de 1-Dodecil, 3 metil -imidazolium ($C_{12}mimBF_4$) todos com pureza superior a 98% fornecidos pela Io-Li-Tec (Ionic Liquids Technologies).

Para a síntese de látex foram utilizados os monômeros Metacrilato de metila (MMA) e Estireno (STY), ambos fornecidos pela Sigma-Aldrich (99%), o iniciador Dicloridrato de 2,2 azobis (2- metilpropionamida) (V50) fornecido pela Aldrich (97%), água Milli-Q como fase contínua. Os seguintes produtos foram utilizados como emulsificante: DTAB, $C_{12}mimCl$, $C_{16}mimCl$ e o $C_{12}mimBF_4$. Para inibição da reação, eram adicionadas gotas de uma solução de Hidroquinona a 5% preparada com hidroquinona sólida fornecida pela Vetec Química Fina Ltda. Durante todo o período da corrida de polimerização foi utilizado o nitrogênio gasoso para garantir uma atmosfera livre de oxigênio na reação.

3.2 Unidade Experimental

A unidade experimental utilizada para condução das reações de polimerização em emulsão com monitoramento via condutivimetria consiste de um reator encamisado, tipo tanque agitado sem chicanas, de vidro de borossilicato com volume total de 1000 mL e diâmetro interno de 120 mm da FGG Equipamentos Científicos. A tampa do reator possui cinco entradas para as conexões necessárias: a haste do agitador, um condensador, um capilar para injeção de nitrogênio junto com a sonda de condutividade, um termopar e uma entrada vedada para inserção de reagentes quando necessário. Uma saída no fundo do reator permite a

retirada de amostras durante a reação. A agitação é feita por um impelidor tipo hélice acoplado a um agitador mecânico modelo R50, da marca CAT, alimentado por um motor de corrente contínua com possibilidade de operar em uma faixa de rotação de 0 a 1600 RPM. A figura 10 representa a unidade experimental utilizada.

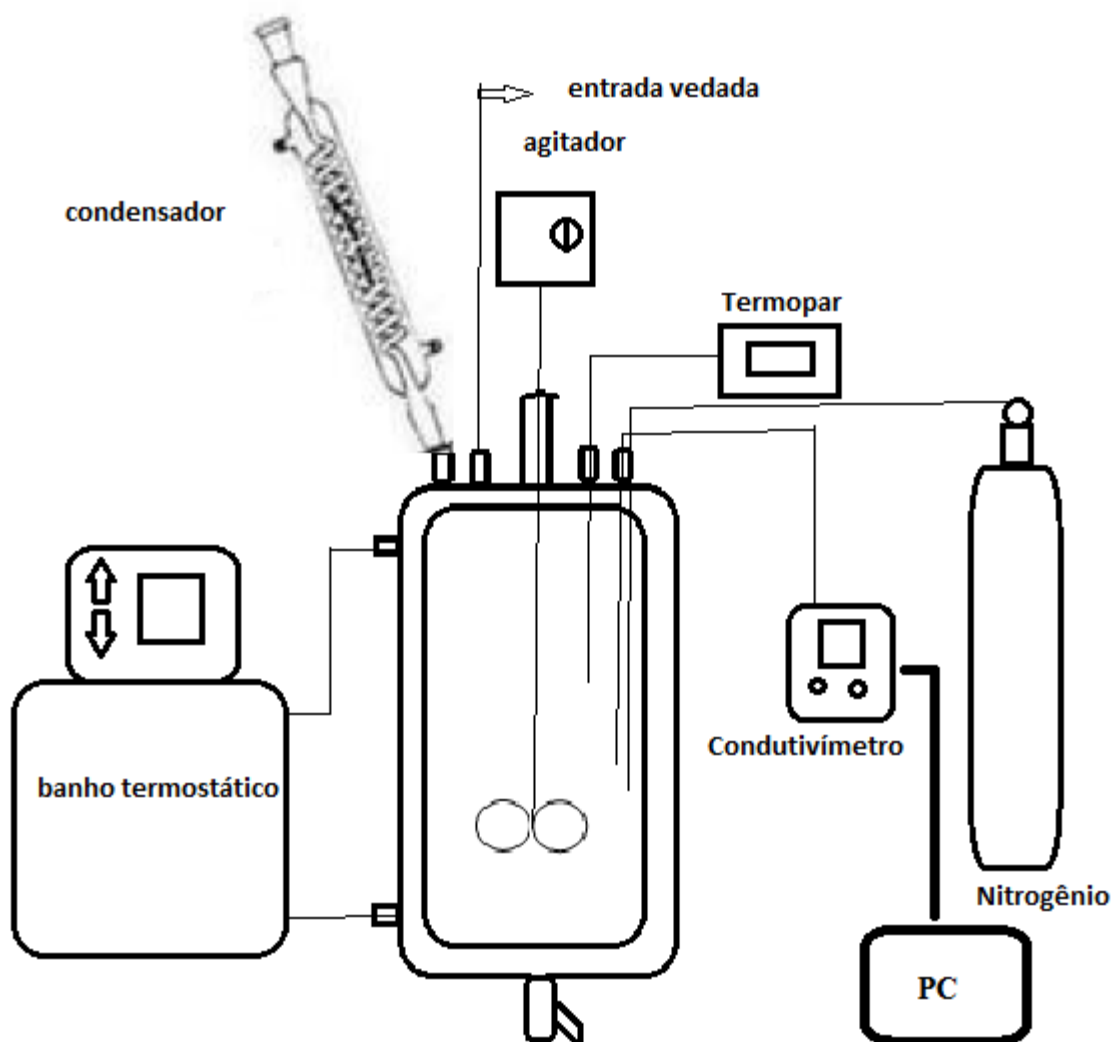


Figura 10- Representação da unidade experimental.

A condutividade do meio reacional é monitorada através do condutivímetro S70 SevenMulti e o sensor de condutividade InLab 731 que mede condutividades de 0,01 a 1000 mS/cm, ambos da Mettler Toledo. O condutivímetro é conectado a um computador que permite a coleta do sinal de condutividade em intervalos regulares além da exibição gráfica da condutividade ao longo do tempo através do software LabXdirect pH da Mettler Toledo. Ao longo das reações a condutividade era medida em intervalos de 10 segundos.

Um banho termostático modelo MD27 da marca Julabopromove o aquecimento da água que é circulada na camisa do reator, possibilitando o controle da temperatura do meio reacional. A temperatura do meio reacional pode ser acompanhada junto ao banho termostático, que possui um indicador digital, ou através do sistema de aquisição de dados, após amplificação do sinal do termopar tipo J (Novus Produtos Eletrônicos) imerso no meio. Com a finalidade de tornar o meio reacional livre de oxigênio, nitrogênio é continuamente injetado no reator através de um capilar. A alimentação é feita a partir de um cilindro de nitrogênio pressurizado conectado ao reator, e controlada por uma válvula manual. Um condensador acoplado ao reator evita a perda de massa do meio reacional por volatilização ocasional dos reagentes.

3.3 Procedimento Experimental

Nesta seção apresenta-se o procedimento experimental para a determinação das CMC dos líquidos iônicos bem como o monitoramento da síntese de polímeros utilizando líquidos iônicos como emulsificante.

3.3.1 Propriedades tensoativas dos Líquidos Iônicos

Neste item apresenta-se o procedimento experimental para a determinação da CMC dos líquidos iônicos via métodos de condutivimetria e tensiometria.

3.3.1.1 Determinação da CMC via condutivimetria.

Para a determinação da CMC dos líquidos iônicos foi utilizado um Becker com água sob agitação e adicionada uma solução aquosa de LI até uma concentração pré-estabelecida fazendo a leitura da condutividade do sistema em intervalos periódicos. Os ensaios de determinação da CMC foram realizados nas temperaturas de 25° C e 70° C. A condutividade das soluções aquosas com LI foi medida com o condutímetro S70 SevenMulti e o sensor de condutividade InLab 731, ambos da Mettler Toledo. A Figura 11 apresenta o condutímetro utilizado.

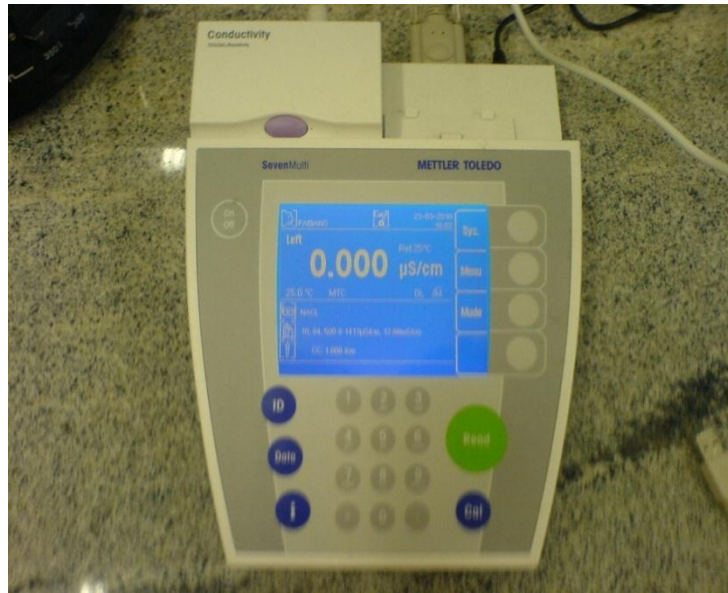


Figura 11- Condutivímetro S70 SevenMulti da Mettler Toledo.

3.3.1.2 Determinação da CMC via Tensiometria.

Para dirimir dúvidas quanto à CMC do Líquido iônico $C_{12}mimBF_4$, foram realizados ensaios de tensiometria de gota pendente. Para tanto foi utilizado o tensiômetro Tracker (IT Concept) com o intuito de avaliar propriedades superficiais de uma bolha de ar imersa em um líquido. A Figura 12 apresenta o Tensiômetro utilizado.

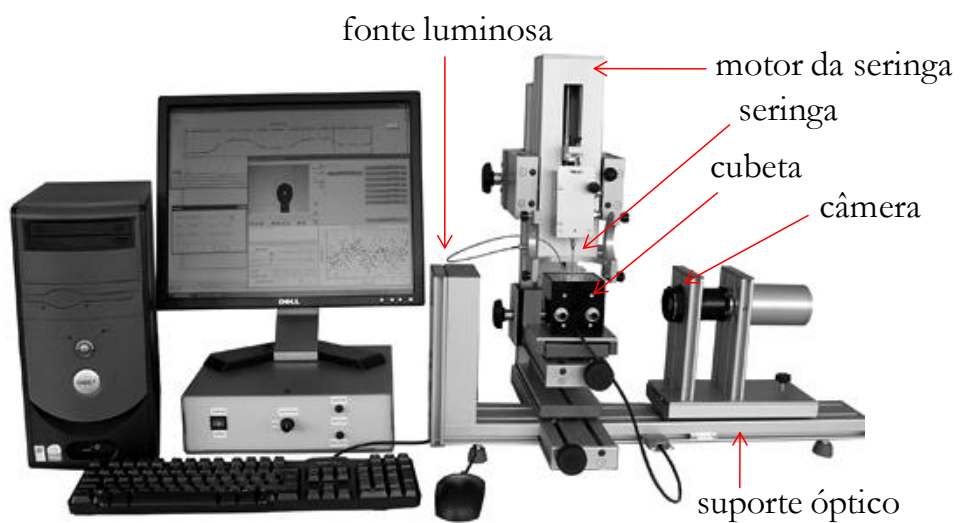


Figura 12- Tensiômetro Tracker (IT Concept).

Os ensaios consistiam na preparação de soluções com concentrações conhecidas de LI, com formação de uma bolha de ar com auxílio de uma seringa com capilar em forma de U inserida no seio da solução existente em uma cubeta de vidro. A seringa é manipulada através de um motor que permite um elevado controle na precisão do volume de gota/bolha formado. O equipamento permite controle do volume ou área da gota/bolha durante os ensaios. A cubeta é iluminada através de uma fonte luminosa e as imagens capturadas por uma câmera tipo CCD. As imagens são enviadas ao computador para tratamento digital empregando os recursos do programa do equipamento. Os ensaios foram efetuados a 25°C.

3.3.2 Reações de Polimerização

Inicialmente o reator era carregado com a água Milli-Q em torno de aproximadamente 640 mL, sendo mantido aquecido na temperatura de 60°C. Em seguida, ocorria a adição do emulsificante (líquido iônico) dissolvido em aproximadamente 100 mL de água Milli-Q. A carga inicial do reator era purgada por 15 minutos com nitrogênio.

Adicionava-se então o monômero (MMA, STY) elevando a temperatura do reator ao patamar de 70° C. Uma vez estabilizada a temperatura, era adicionado o iniciador catiônico V50 em 10 mL de água Milli-Q, dando-se início à reação. A alimentação de nitrogênio era mantida durante toda a reação para inertização da atmosfera do reator, minimizando-se assim problemas de inibição da reação pela presença de oxigênio. A temperatura de 70°C e a agitação de 300 RPM eram mantidas constantes ao longo do processo. Amostras eram retiradas em intervalos regulares de tempo em frascos contendo 3 gotas de solução de hidroquinona 5% e imersas em banho com gelo para cessar completamente a reação.

A formulação básica utilizada nos ensaios incluía 20 % (p/p) de monômero e 0,1% (p/p) de iniciador para os ensaios com estireno e 0,02% (p/p) para o MMA. O teor de emulsificante foi variado entre os testes, de modo a avaliar a influência da concentração de líquido iônico na cinética do processo. Abaixo as Tabelas 10 a 16 exibem as concentrações dos reagentes utilizados nas reações de polimerização:

Tabela 10 – Formulação dos ensaios de polimerização em emulsão, utilizando o DTAB como emulsificante, o STY e V50 sob a temperatura de 70°C.

x. CMC	REAGENTE	MASSA(g)	CONCENTRAÇÃO (% , p/p)
1	ÁGUA	640,7	81,08
	MONÔMERO	143,8	18,20
	V50	0,8161	0,10
	EMULSIFICANTE	4,8665	0,62
2	ÁGUA	640,0	80,46
	MONÔMERO	144,9	18,22
	V50	0,818	0,10
	EMULSIFICANTE	9,7283	1,22
2,5	ÁGUA	640,0	80,21
	MONÔMERO	144,9	18,16
	V50	0,8178	0,10
	EMULSIFICANTE	12,1649	1,52

Tabela 11 – Formulação dos ensaios de polimerização em emulsão, utilizando o C₁₂mimCl como emulsificante, o STY e V50 sob a temperatura de 70°C.

x. CMC	REAGENTE	MASSA(g)	CONCENTRAÇÃO (% , p/p)
0,5	ÁGUA	640,0	79,65
	MONÔMERO	161,0	20,04
	V50	0,8183	0,10
	EMULSIFICANTE	1,7005	0,21
1	ÁGUA	640,2	79,49
	MONÔMERO	161,0	19,99
	V50	0,8183	0,10
	EMULSIFICANTE	3,4017	0,42
1,5	ÁGUA	640,3	79,32
	MONÔMERO	161,0	19,95
	V50	0,818	0,10
	EMULSIFICANTE	5,0926	0,63
2	ÁGUA	640,4	79,00
	MONÔMERO	162,7	20,07
	V50	0,8179	0,10
	EMULSIFICANTE	6,755	0,83
2,5	ÁGUA	640,0	78,85
	MONÔMERO	162,3	20,00
	V50	0,8211	0,10
	EMULSIFICANTE	8,5479	1,05

Tabela 12 – Formulação dos ensaios de polimerização em emulsão, utilizando o C₁₆mimCl como emulsificante, o STY e V50 sob a temperatura de 70°C.

x. CMC	REAGENTE	MASSA(g)	CONCENTRAÇÃO (% , p/p)
2	ÁGUA	640,0	79,69
	MONÔMERO	161,6	20,12
	V50	0,8178	0,10
	EMULSIFICANTE	0,6671	0,08

Tabela 13 – Formulação dos ensaios de polimerização em emulsão, utilizando o C₁₂mimBF₄ como emulsificante, o STY e V50 sob a temperatura de 70°C.

x. CMC	REAGENTE	MASSA(g)	CONCENTRAÇÃO (% , p/p)
2	ÁGUA	640,0	79,37
	MONÔMERO	161,0	19,97
	V50	0,8255	0,10
	EMULSIFICANTE	4,48	0,56
3	ÁGUA	640,0	79,16
	MONÔMERO	161,0	19,91
	V50	0,821	0,10
	EMULSIFICANTE	6,72	0,83
4	ÁGUA	640,0	78,94
	MONÔMERO	161,0	19,86
	V50	0,8178	0,10
	EMULSIFICANTE	8,96	1,11
5	ÁGUA	640,0	78,62
	MONÔMERO	162,0	19,90
	V50	0,82	0,10
	EMULSIFICANTE	11,2	1,38

Tabela 14 – Formulação dos ensaios de polimerização em emulsão, utilizando o C₁₂mimCl como emulsificante, o MMA e V50 sob a temperatura de 70°C.

x. CMC	REAGENTE	MASSA(g)	CONCENTRAÇÃO (% , p/p)
1	ÁGUA	640,0	79,44
	MONÔMERO	162,0	20,11
	V50	0,2007	0,02
	EMULSIFICANTE	3,4483	0,43
1,5	ÁGUA	640,0	79,28
	MONÔMERO	162,0	20,07
	V50	0,2017	0,02
	EMULSIFICANTE	5,1029	0,63
2	ÁGUA	640,0	79,11
	MONÔMERO	162,0	20,02
	V50	0,2017	0,02
	EMULSIFICANTE	6,807	0,84
2,5	ÁGUA	640,0	78,88
	MONÔMERO	162,7	20,05
	V50	0,2	0,02
	EMULSIFICANTE	8,4858	1,05

Tabela 15 – Formulação dos ensaios de polimerização em emulsão, utilizando o C₁₂mimBF₄ como emulsificante, o MMA e V50 sob a temperatura de 70°C.

x. CMC	REAGENTE	MASSA(g)	CONCENTRAÇÃO (% , p/p)
2,5	ÁGUA	640,1	79,23
	MONÔMERO	162,0	20,05
	V50	0,2018	0,02
	EMULSIFICANTE	5,6123	0,69
3	ÁGUA	640,2	79,08
	MONÔMERO	162,5	20,07
	V50	0,2021	0,02
	EMULSIFICANTE	6,7	0,83
4	ÁGUA	640,4	78,91
	MONÔMERO	162	19,96
	V50	0,2004	0,02
	EMULSIFICANTE	9,0299	1,11
5	ÁGUA	640	78,61
	MONÔMERO	162,7	19,99
	V50	0,2028	0,02
	EMULSIFICANTE	11,208	1,38

Tabela 16 – Formulação dos ensaios de polimerização em emulsão, utilizando o C₁₆mimCl como emulsificante, o MMA e V50 sob a temperatura de 70°C.

x. CMC	REAGENTE	MASSA(g)	CONCENTRAÇÃO (% p/p)
0,5	ÁGUA	640,0	79,76
	MONÔMERO	162,0	20,19
	V50	0,2026	0,03
	EMULSIFICANTE	0,1759	0,02
1	ÁGUA	640,5	79,76
	MONÔMERO	162,0	20,17
	V50	0,2022	0,03
	EMULSIFICANTE	0,3324	0,04
1,5	ÁGUA	640,0	79,73
	MONÔMERO	162,0	20,18
	V50	0,2068	0,03
	EMULSIFICANTE	0,5	0,06
2	ÁGUA	640,0	79,64
	MONÔMERO	162,7	20,25
	V50	0,2148	0,03
	EMULSIFICANTE	0,6713	0,08
2,5	ÁGUA	640,4	79,66
	MONÔMERO	162,5	20,21
	V50	0,204	0,03
	EMULSIFICANTE	0,8349	0,10

3.3.3 Caracterização

Com o objetivo de acompanhar a cinética das reações depolimerização e as características do polímero obtido, foram realizadas algumas análises com as amostras coletadas ao longo da reação. Esta caracterização consistiu na determinação da conversão gravimétrica, do tamanho médio das partículas, do número de partículas por litro de látex, da área superficial e do teor de cobertura.

3.3.3.1 Conversão Gravimétrica

Análises gravimétricas foram realizadas nas amostras coletadas durante as reações, para a construção das curvas cinéticas de reação.

A conversão gravimétrica (X) representa a razão entre a massa de polímero (m_{pol}) presente no reator e a massa de monômero (m_{mon}) alimentada conforme a equação 3.1. A massa de polímero foi calculada a partir da massa de resíduo seco (m_{seco}), obtido após secagem das amostras de látex em uma estufa de convecção forçada (a 60°C) por 24 horas.

$$X = \frac{m_{pol}}{m_{mon}} \quad 3.1$$

$$m_{pol} = (m_{seco} - m_{cap}) * \frac{m_{total}}{m_{am}} \quad 3.2$$

Sendo:

m_{cap} = massa da cápsula utilizada para secagem da amostra de polímero; e

m_{total} = massa total no reator

m_{am} = massa da amostra adicionada na cápsula

3.3.3.2 Tamanho médio das partículas

O tamanho médio das partículas poliméricas foi determinado por Dispersão Dinâmica da Luz (Dynamic Light Scattering – DLS), utilizando o Zetasizer Nano Series da Malvern conforme se vê na Figura 12 abaixo. Este equipamento mensura o diâmetro médio das partículas a partir da taxa de difusão das partículas através do fluido. A amostra é iluminada por um feixe de laser e a luz espalhada pelas partículas é captada por um cabo de fibra ótica colocado em um determinado ângulo e transmitida para o tubo fotomultiplicador e amplificador/discriminador, onde é transformada em um sinal elétrico. Como as partículas mudam de posição no fluido e em respeito às demais devido ao movimento Browniano, estas interferem na intensidade de luz captada pelo detector. As partículas maiores mudam de posição mais devagar, e causam uma lenta flutuação de intensidade, ao contrário das menores, que se movem mais rapidamente e causam rápidas flutuações de intensidade. Estas flutuações na intensidade contêm informações sobre a taxa de difusão das partículas. Conhecendo-se o coeficiente de difusão com a equação de Stokes-Einstein, obtém-se o tamanho de partícula.



Figura 13- Zetasizer Nano Series da Malvern

A análise do diâmetro médio das partículas foi realizada para amostras coletadas ao longo das reações, após diluição destas com água Milli-Q aproximadamente uma gota de látex em 25 ml de água medidos com uma pipeta.

3.3.3.3 Número de partículas

O número de partículas por litro de látex (N_p) foi calculado a partir do diâmetro médio das partículas (D_p) e da conversão gravimétrica (X), além da massa do monômero (m_{mon}), a densidade do polímero (ρ_{pol}) e o volume do látex no reator ($V_{látex}$), conforme a equação 3.3 a seguir:

$$N_p = \frac{X \cdot m_{mon}}{V_p \cdot \rho_{pol}} \times \left(\frac{1}{V_{látex}} \right) \quad 3.3$$

Sendo:

$$V_p = \frac{\pi D_p^3}{6} \quad 3.4$$

3.3.3.4 Área Superficial

Para o cálculo da Área superficial do látex foi utilizado o número de partículas (N_p) e o diâmetro médio das partículas (D_p) conforme a equação 3.4:

$$A_s = \frac{N_p \pi D_p^2}{10^{14}} \quad 3.5$$

3.3.3.4 Teor de cobertura

O teor de cobertura do emulsificante sobre o látex (θ) representa o percentual máximo de área superficial do látex que pode ser coberta caso todas as moléculas do emulsificante se adsorvam sobre as partículas, sendo calculada pela Equação 3.6. N_{AV} e PM_E representam respectivamente o número de Avogadro e o peso molecular do emulsificante (308,35 g/mol para o DTAB; 286,5 g/mol para o $C_{12}mimCl$; 337,8 g/mol para o $C_{12}mimBF_4$; e 334,5 g/mol para o $C_{16}mimCl$), m_E representa a quantidade de emulsificante (g) utilizada na receita, A_s é a área de superfície do látex em cm^2 , a_E equivale à área específica de adsorção do emulsificante \AA^2 (35 \AA^2 para o DTAB; 73,2 \AA^2 para o $C_{12}mimCl$; 67,9 \AA^2 para o $C_{16}mimCl$; 76,7 \AA^2 para o $C_{12}mimBF_4$).

$$\theta = \frac{N_{AV} m_E a_E}{10^{14} A_s P M_E} \quad 3.6$$

4. Resultados e Discussões

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos no estudo da concentração micelar crítica (CMC) dos emulsificantes utilizados (DTAB e LI's) e o estudo das reações de polimerização em emulsão utilizando os líquidos iônicos como emulsificantes e o condutivímetro para o acompanhamento em-linha da reação.

4.1 Concentração Micelar Crítica dos Emulsificantes

A concentração micelar crítica dos emulsificantes foi obtida a partir de medidas de condutividade e tensão superficial. As Figuras 14 à 17 mostram as curvas de condutividade em função da concentração do emulsificante tradicional DTAB e dos LI's $C_{12}mimCl$, $C_{16}mimCl$ e $C_{16}mimBF_4$ todos à 25°C e 70°C respectivamente.

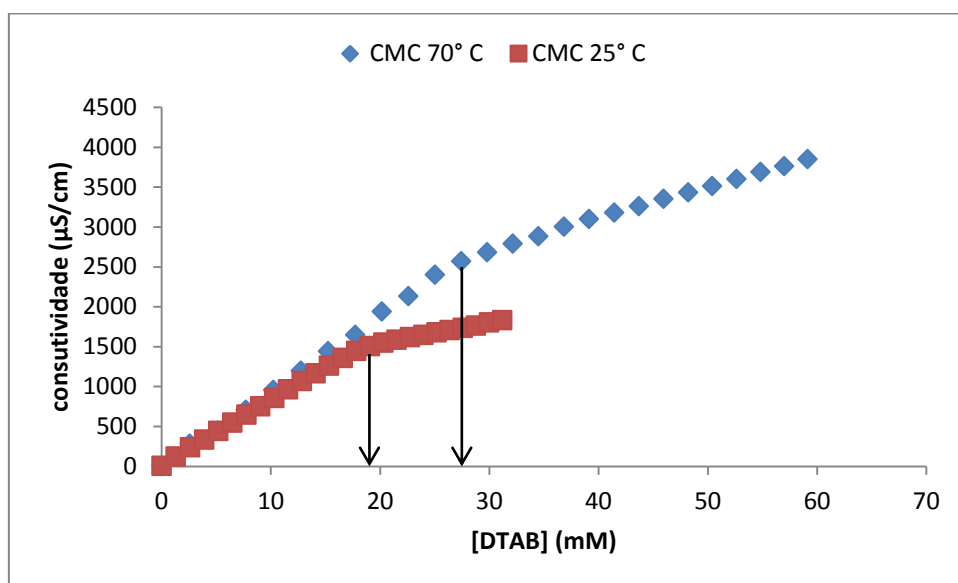


Figura 14 – Curva de condutividade x [DTAB], à 25° C e 70° C.

Nestas curvas, o ponto de inflexão corresponde ao início da agregação das espécies tensoativas. Para um emulsificante convencional como o DTAB, o ponto de inflexão corresponde à CMC do emulsificante. A literatura da área de líquidos iônicos também vem associando as inflexões da curva de condutividade com a micelização dos LIs (LUCZAK et al 2008). Os resultados experimentais mostrados abaixo indicam inflexão nítida da curva de condutividade na temperatura de 25°C para DTAB e os três líquidos iônicos testados. Na

temperatura de 70°C, porém, as inflexões das curvas de condutividade não são tão nítidas para os líquidos iônicos quanto o são para o DTAB. Este aspecto é ainda mais severo para o caso do $C_{12}mimBF_4$, cuja curva de condutividade a 70°C tornou-se extremamente irregular.

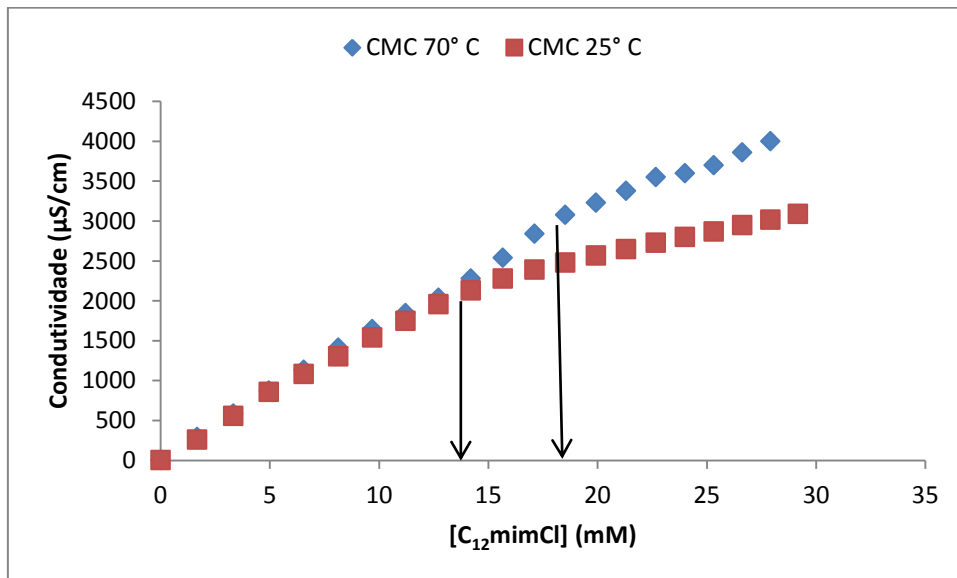


Figura 15 – Curva de condutividade x $[C_{12}mimCl]$, a 25°C e a 70°C.

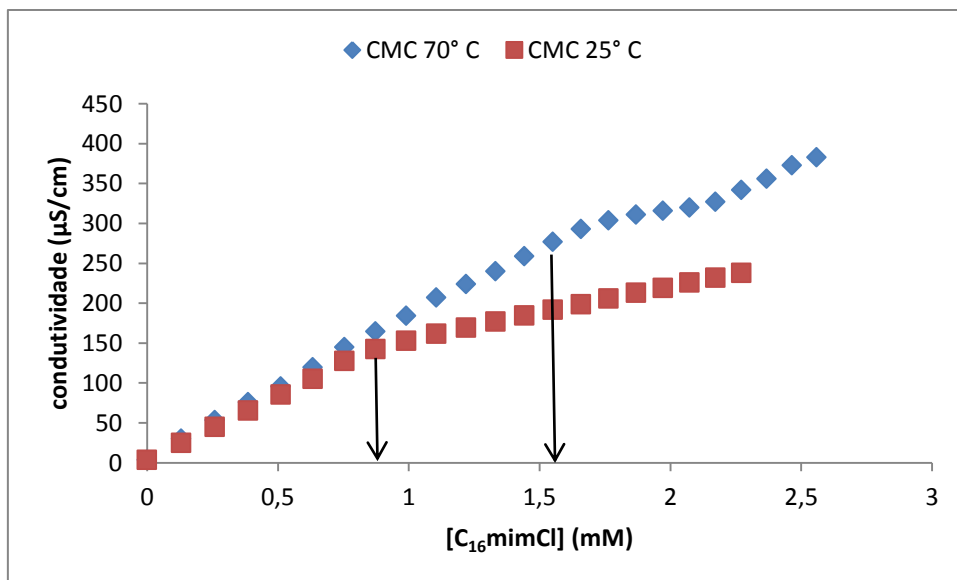


Figura 16 – Curva de condutividade x $[C_{16}mimCl]$, a 25°C e a 70°C.

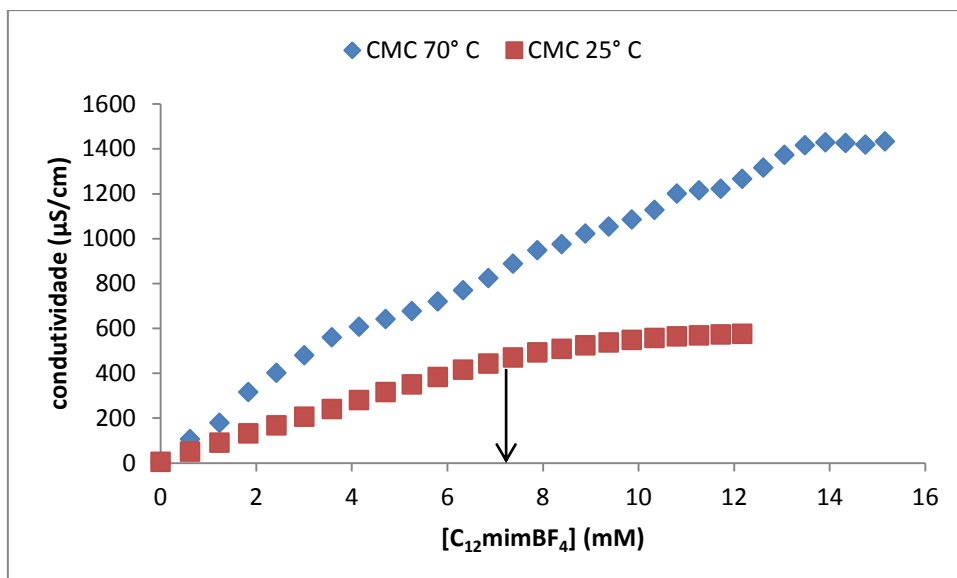


Figura 17 – Curva de condutividade x [C₁₂mimBF₄], a 25°C e a 70° C.

De acordo com a Figura 17, o C₁₂mimBF₄ possui CMC(25°C) = 7,4mM. Este resultado é bastante próximo ao valor de 7,6mM obtido via condutivimetria por DONG et al. (2007) e publicado na revisão de LUCZAK et al. (2008).

Para verificação da micelização do C₁₂mimBF₄ por uma segunda técnica de análise, foram realizados ensaios de tensiometria, utilizando um tensiômetro de gota pendente. Esta técnica é muito precisa para avaliação de tensões superficiais sob baixas concentrações. Entretanto, quando do preparo de soluções aquosas de líquido iônico com concentrações próximas 7,4mM, observou-se a turvação da solução, indicando que tais soluções estavam acima do ponto de saturação, e sendo assim, já teriam, teoricamente, passado do ponto de agregação.

Para dirimir dúvidas sobre estes resultados, determinou-se o ponto de saturação a 25°C do líquido iônico C₁₂mimBF₄ em água pelo método visual. Determinações sucessivas indicaram a concentração de 1,54mM como a concentração de saturação do líquido iônico em água.

Com base no ponto de saturação de 1,54mM, buscou-se avaliar os perfis de tensão superficial e de condutividade de soluções aquosas com concentrações crescentes de C₁₂mimBF₄, até o ponto de saturação.

A Figura 18 exibe os perfis de tensão superficial de soluções aquosas de líquido iônico a 25°C. Os ensaios foram feitos em duplicata considerando 2 tempos de formação da gota: 2s e 900s. Observa-se que o acréscimo da concentração de C₁₂mimBF₄ produz queda da tensão

superficial, indicando a capacidade tensoativa do líquido iônico. Entretanto, não se observa uma mudança nítida de linearidade nas curvas, impossibilitando inferir a CMC pela técnica de tensiometria.

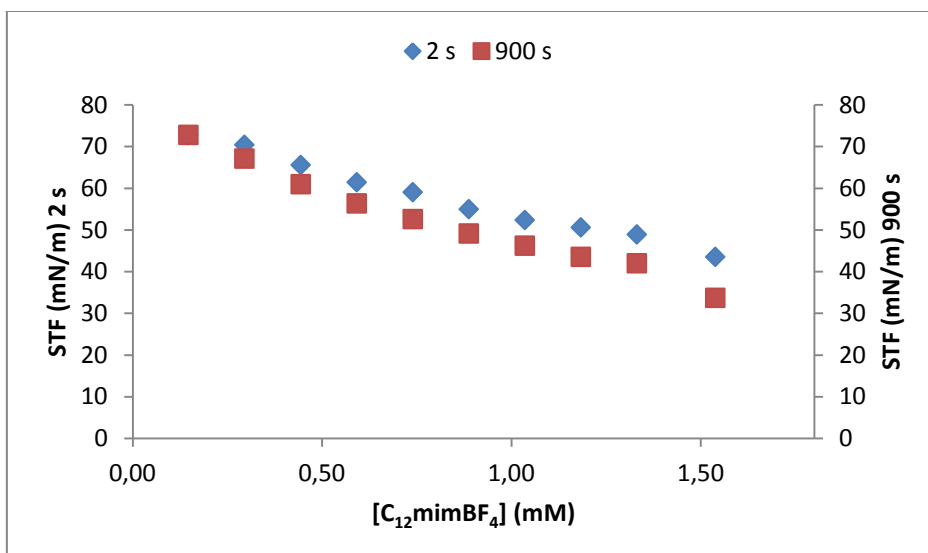


Figura 18 – Curva de Tensão x [C₁₂mimBF₄], a 25°C.

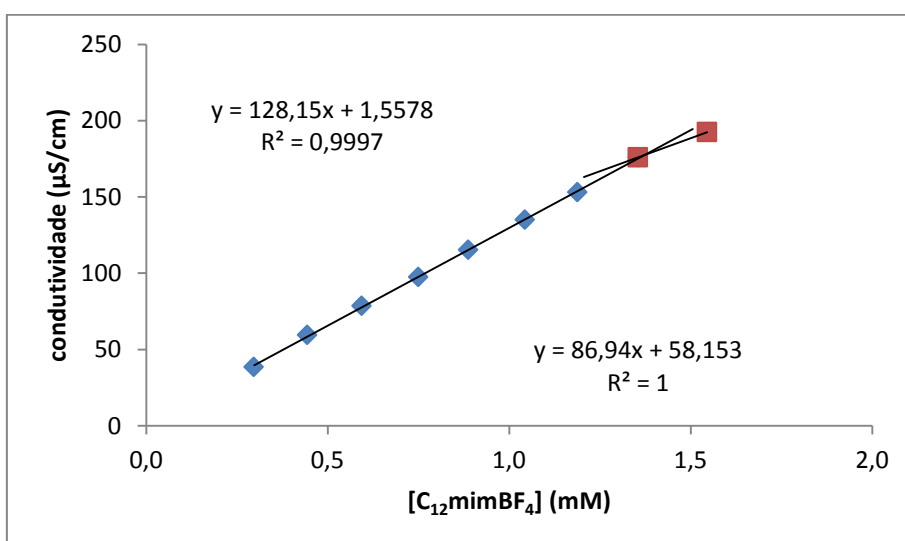


Figura 19 – Curva de condutividade x [C₁₂mimBF₄], a 25°C.

As mesmas soluções submetidas às análises tensiométricas foram analisadas por condutivimetria, conforme mostrado na Figura 19. Apesar dos últimos pontos aparentarem desvio de linearidade, não é possível identificar claramente um ponto de inflexão característico da CMC do produto. Dessa forma, com a impossibilidade de concluir a CMC do C₁₂mimBF₄ pelos experimentos apresentados, adotou-seo valor da CMC encontrado na literatura (7,6 mM) para a temperatura de 25° C e foi estimado o valor de 10,36 mM para a

CMC a 70° C, o que corresponde a um acréscimo de aproximadamente 35% em relação a CMC a 25°C, acréscimo esse observado em outros emulsificantes quando se compara as suas CMCs de 25 e 70° C.

A Tabela 17 apresenta os valores da CMC a 25°C determinada experimentalmente para o DTAB e para os LI's: C₁₂mimCl, C₁₆mimCl e os encontrados na literatura. Observa-se de modo geral que os valores medidos experimentalmente estão de acordo com os encontrados na literatura. A Tabela 18 apresenta os valores de CMC a 70° C medidos experimentalmente para os mesmos emulsificantes citados acima.

Tabela 17- Concentração micelar crítica medida a 25°C por condutivimetria.

COMPOSTO	CMC mM (EXPERIMENTAL)	CMC mM LITERATURA
DTAB	18,8	12,6 (Costa, 2009)
C ₁₂ mimCl	13,96	13,47 (Luczaket al,2008)
C ₁₆ mimCl	0,89	0,86 (Luczaket al,2008)
C ₁₂ mimBF ₄	7,4	7,6 (Donget al,2007)

Tabela 18- Concentração micelar crítica medida a 70°C por condutivimetria.

COMPOSTO	CMC mM (EXPERIMENTAL)	CMC mM LITERATURA
DTAB	24,65	
C ₁₂ mimCl	18,50	Não encontrado
C ₁₆ mimCl	1,55	
C ₁₂ mimBF ₄	10,36	

4.2 Área Específica de Adsorção de Lis.

Neste item será estudada a área específica (a_E) de uma única molécula simples do LI, neste caso utilizado como emulsificante. Este parâmetro será útil no cálculo do teor de cobertura do emulsificante nas partículas de látex. Para o cálculo da área específica foi utilizado o PM_E representando o peso molecular do emulsificante, m_E^L sendo a massa de emulsificante presente na CMC medida no látex, m_E^{aq} a massa de emulsificante presente na CMC medida em meio aquoso, N_{av} o número de Avogadro, φ o teor de polímero,

$m_{totallatex}$ a massa total de látex, ρ_{pol} a densidade do polímero, dp o diâmetro de partícula, conforme as equações abaixo:

$$a_E = \frac{S_L \times PM_E}{(m_E^L - m_E^{aq}) \times Nav} \times 10^{16} \quad 4.1$$

Sendo:

$$S_L = \frac{6 \cdot \varphi \cdot m_{totallatex}}{\rho_{pol} \cdot \pi \cdot dp} \times 10^7 \quad 4.2$$

Os valores da a_E do DTAB e do $C_{12}mimBF_4$, foram baseados na literatura, sendo respectivamente 35 \AA^2 em poliestireno (SANTOS Jr et al, 2007) e $76,7 \text{ \AA}^2$ na interface ar/água (DONG et al., 2007).

A área de adsorção específica do $C_{16}mimCl$ em poli(metacrilato de metila) foi determinada experimentalmente. Para tanto, uma amostra de látex de poli(metacrilato de metila) foi lavada em resina de troca iônica (Dowex) de modo a remover DTAB e traços de iniciador (V50). O tempo de lavagem foi ajustado de modo a produzir uma redução de condutividade do látex (diluído em água) de 400 \mu S/cm para cerca de 20 \mu S/cm . Tempos de lavagem da ordem de 2 h eram suficientes para atingir a meta de condutividade. Tempos excessivos de lavagem conduziam a desestabilização do látex com conseqüente coagulação das partículas. A partir do látex lavado, eram feitas titulações de líquido iônico na amostra com condutímetro in-situ para identificação do ponto de inflexão correspondente à formação de micelas. Comparando-se a CMC do líquido iônico no látex com sua CMC em água, obtinha-se a massa de LI adsorvida nas partículas (denominador da Eq. 4.1). Com base nestes dados e na área de superfície do látex, calculava-se a_E pela Eq. 4.1. O valor médio calculado experimentalmente da a_E do $C_{16}mimCl$ em poli(metacrilato de metila) foi de $67,93 \text{ \AA}^2$.

Procedimento análogo foi feito para $C_{12}mimCl$. Entretanto, a CMC deste LI determinada para o látex foi inferior à CMC em meio aquoso. O procedimento foi repetido 3 vezes, obtendo-se sempre o mesmo resultado, impossibilitando a determinação experimental de a_E do $C_{12}mimCl$.

Para contornar o insucesso da avaliação experimental de a_E para o $C_{12}mimCl$, efetuou-se uma estimativa, considerando o valor médio entre as áreas do $C_{12}mimBF_4$ e $C_{16}mimCl$. O critério utilizado foi devido ao mesmo possuir cátion igual ao $C_{12}mimBF_4$ e ânion igual ao $C_{16}mimCl$. O valor da a_E do $C_{12}mimCl$ foi estimado em $72,3 \text{ \AA}^2$. De acordo com DONG et al (2007), a área de adsorção de líquidos iônicos baseados em sais de imidazólio decresce com o

aumento da cadeia alquílica. Neste contexto, os valores de a_E do $C_{12}mimCl$ e do $C_{16}mimCl$ concordam com a premissa anterior. A Tabela 19 resume as áreas de adsorção assumidas neste trabalho.

Tabela 19- Área de adsorção específica de espécies tensoativas estudadas.

Composto	$a_E(\text{Å}^2)$	Polímero	Observação
DTAB	35	PSty	SANTOS JR et al (2007)
$C_{12}mimCl$	72,3	-	Estimativa
$C_{16}mimCl$	67,9	PMMA	Experimental
$C_{12}mimBF_4$	76,7	Solução aquosa com/sem halogenetos de sódio	DONG et al (2007)

4.3 Reações de Polimerização

Os resultados dos ensaios de polimerização com sistema convencional (STY/V50/DTAB) são exibidos no Apêndice. Nesta seção são apresentados os resultados das corridas de polimerização utilizando os líquidos iônicos como emulsificante (STY/V50/LI e MMA/V50/LI).

4.3.1 Estudo com LI's

a) STY/V50/ $C_{12}mimCl$

Neste item são apresentados os resultados das corridas de polimerização em emulsão utilizando o sistema STY/ $C_{12}mimCl$, incluindo os perfis das principais propriedades do látex obtido em cada corrida. A Figura 1 ilustra os perfis de tamanho de partícula, conversão, área de superfície e número de partícula por litro de látex. Em particular, a corrida sob concentração de $LI=0,5 \times CMC$ apresentou taxa de reação extremamente baixa, alcançando conversão final de 30%. Neste experimento, a baixa concentração de LI repercutiu na redução do número de micelas, N_p e A_s , com consequente aumento do tamanho de partícula.

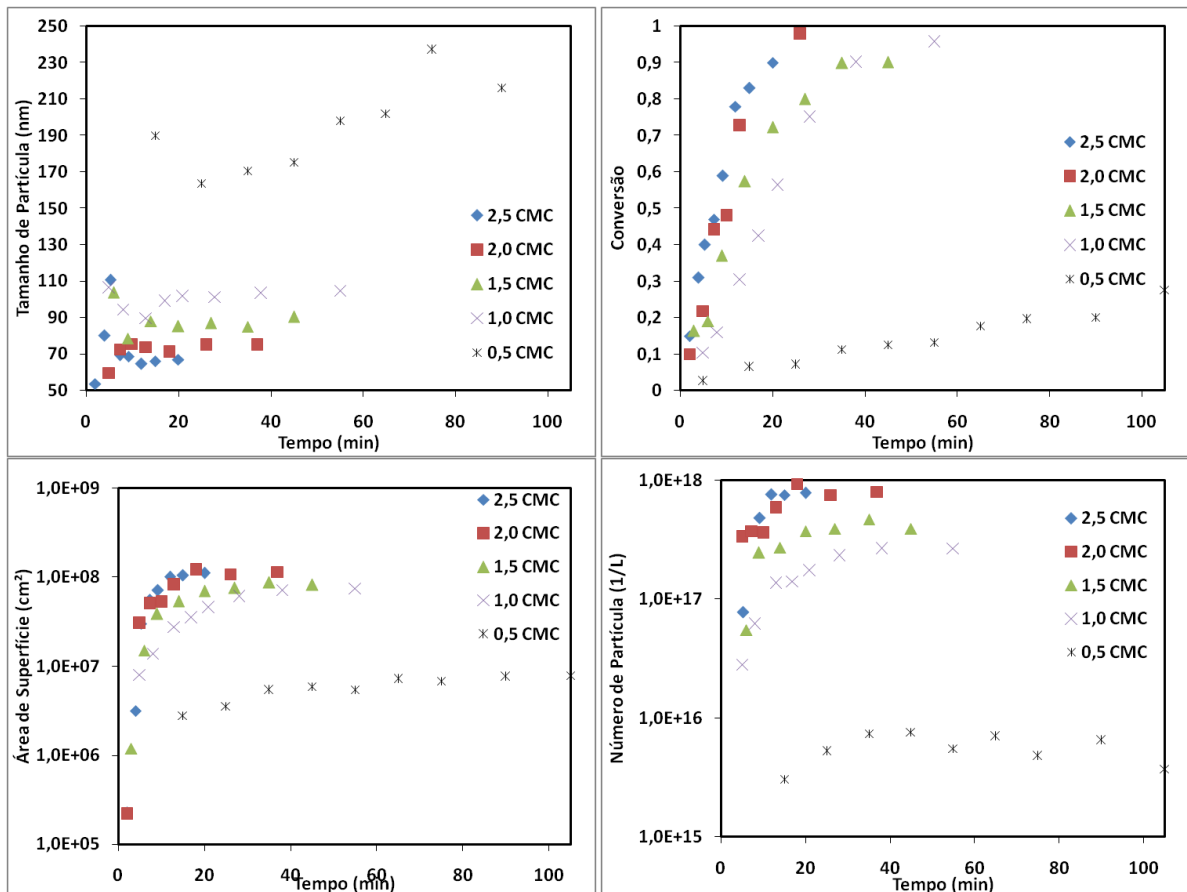


Figura 1– Propriedades do látex: experimentos da série STY/C₁₂mimCl.

Por outro lado, para a corrida sob $LI=2,5xCMC$, observa-se que em torno de 20 minutos de processo, a reação atinge conversão de 90%. Os perfis de N_p e conversão apresentam relação direta entre a concentração de LI e tais propriedades, indicando a ação emulsificante do LI: quanto maior a quantidade de emulsificante no sistema, mais micelas são formadas, aumentando a amicelização e a área disponível para a reação com consequente aceleração da polimerização.

A Figura 2 ilustra os perfis de teor de cobertura das partículas do látex. Para o caso sob $LI=0,5xCMC$, as baixas conversões resultaram em baixa área de superfície, elevando assim o teor de cobertura. Para os demais casos, os perfis de teor de cobertura são próximos entre si, não alcançando o patamar de 70%. De modo geral, as propriedades da Figura 1 e da Figura 2 mostram que o C₁₂mimCl atua como emulsificante das reações e provê estabilidade ao látex.

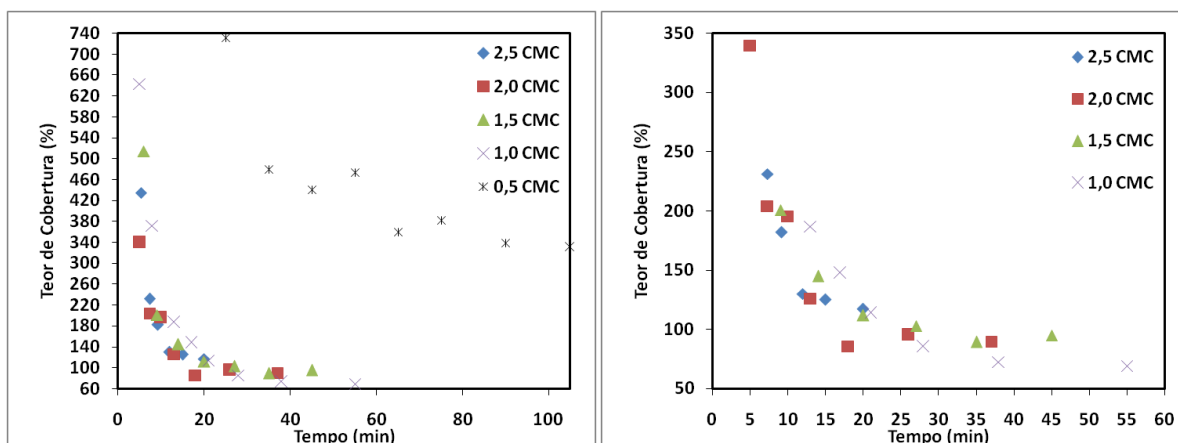


Figura 2 – Teor de cobertura (%) do látex: experimentos da série STY/C₁₂mimCl, com ou sem a corrida sob LI=0,5xCMC.

A evolução das variáveis medidas em-linha para as distintas corridas é exibida na Figura 3. Para cada corrida, o sinal de condutividade é praticamente nulo durante boa parte do processo (note que a condutividade da água pura utilizada nas reações é da ordem de 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$, conforme visto anteriormente nos ensaios de determinação de CMC. Este resultado pode ser explicado pela forte interação do estireno com a célula de condutividade utilizada nos experimentos, produzindo o isolamento da célula. Constatou-se que o êxito do monitoramento para o sistema em questão requer o uso de células de condutividade especiais, de mínima porosidade ou ainda, o emprego de estratégias de limpeza in-situ da célula.

A evolução do sinal de temperatura mostra relação direta com a concentração de líquido iônico, onde, quanto maior a concentração do composto, maior a taxa de reação e do calor liberado.

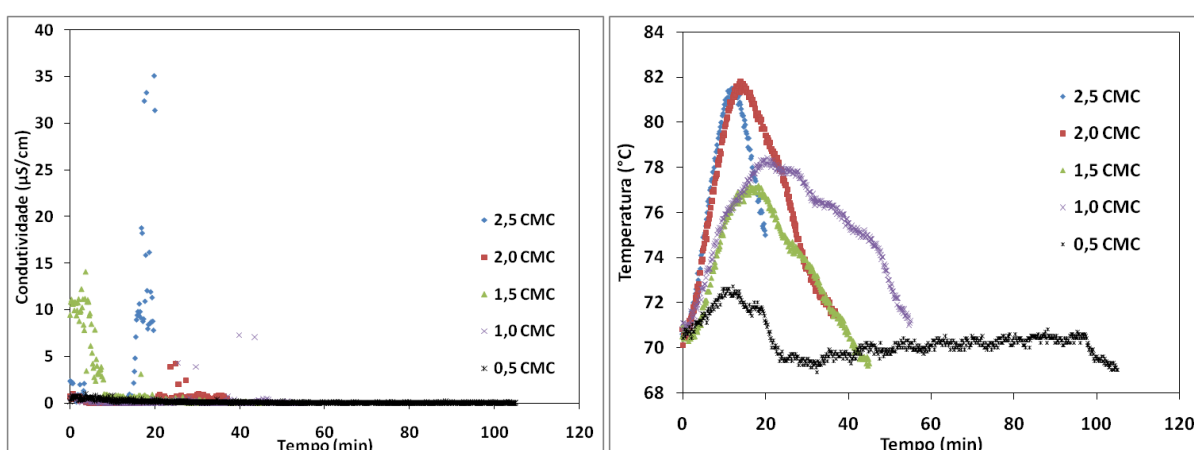


Figura 3 – Condutividade e temperatura in-situ e em-linha: experimentos da série STY/C₁₂mimCl.

b) STY/V50/C₁₆mimCl

Foram realizados apenas 2 experimentos nesta série, e em ambos foram observados problemas de separação de fases. Os resultados das propriedades das amostras de látex coletado são apresentados na Tabela 20, com os intervalos de cada propriedade e a conversão máxima alcançada.

Tabela 20: Resultados das propriedades das amostras de látex: STY/C₁₆mimCl

Propriedade	Faixa – C1	Faixa – C2
Tp (nm)	55,6 – 76,4	57,9 – 92,3
Conversão (%)	0 – 24	0 – 59
Np (Partículas/L)	3,3E13 – 2,0E17	1,1E17 – 2,5E17
As (cm ²)	8,3E5 – 2,6E7	1,3E7 – 5,2E7

A Figura 4 ilustra a separação de fases ocorrida no ensaio sob LI2=2xCMC. Estes resultados permitem concluir que o LI2 apresentou dificuldades de micelização e de estabilização em presença de estireno, não sendo portanto recomendável como emulsificante da polimerização do estireno em emulsão. Este resultado não se aplica a outros tipos de polimerização, como no caso de polimerização em suspensão, conforme nos mostra GUERRERO-SANCHEZ et al (2007), que reportaram o uso com sucesso deste líquido iônico como agente estabilizante da polimerização do estireno em suspensão.

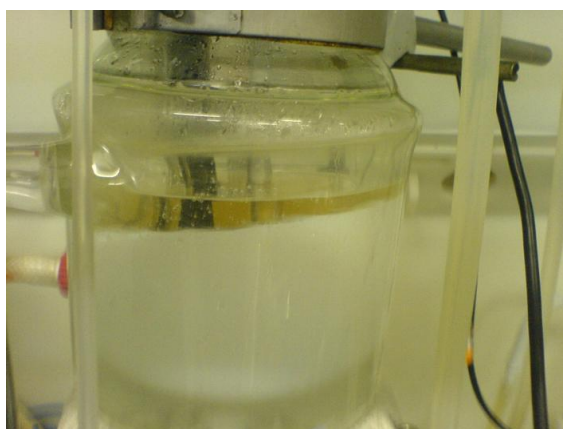
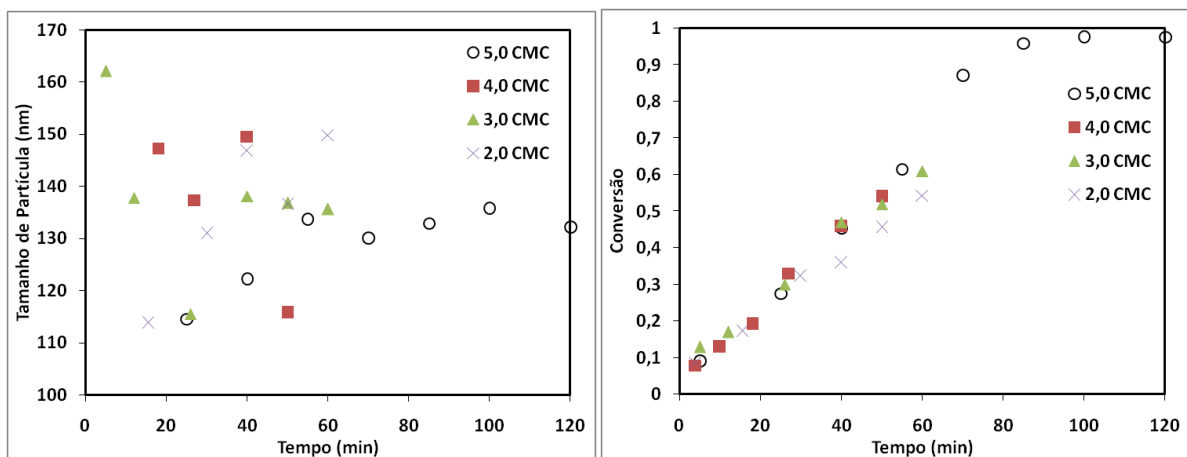


Figura 4 - Foto do meio reacional durante a corrida STY/C₁₆mimCl= 2xCMC

c) STY/V50/C₁₂mimBF₄

São apresentados na Figura 5 os resultados de propriedades do látex para corridas com o sistema STY/V50/C₁₂mimBF₄, considerando ensaios com 2, 3, 4 e 5xCMC. De modo geral, observa-se que as taxas de reação para este sistema são relativamente baixas, demandando cerca de 2 horas para o alcance de 100% de conversão. Além disso, não se verifica uma influência clara da concentração de C₁₂mimBF₄ sobre a cinética da reação ou sobre a evolução de área de superfície do látex. Observa-se também que o número de partículas por litro de látex é reduzido, o que provavelmente está associado ao baixo número de micelas disponíveis, com conseqüente favorecimento de outros mecanismos de nucleação (por gotas de monômero, homogênea, etc).

A Figura 6 exibe os perfis de teor de cobertura das partículas de látex para cada corrida. Verifica-se que há uma elevada disponibilidade de tensoativo para proteção coloidal das partículas nucleadas no processo. Contudo, as taxas reacionais são relativamente baixas. Este comportamento pode estar relacionado à falta de agregados micelares esféricos e aptos para atuar como lócus da reação. A insensibilidade da taxa de reação ao aumento da concentração de emulsificante reflete a importância de outros mecanismos de nucleação, a exemplo do mecanismo de nucleação por gotas de monômero, uma vez que um monômero altamente insolúvel como o estireno dificilmente é passível de nucleação homogênea (EL-AASSER e SUDOL, 1997).



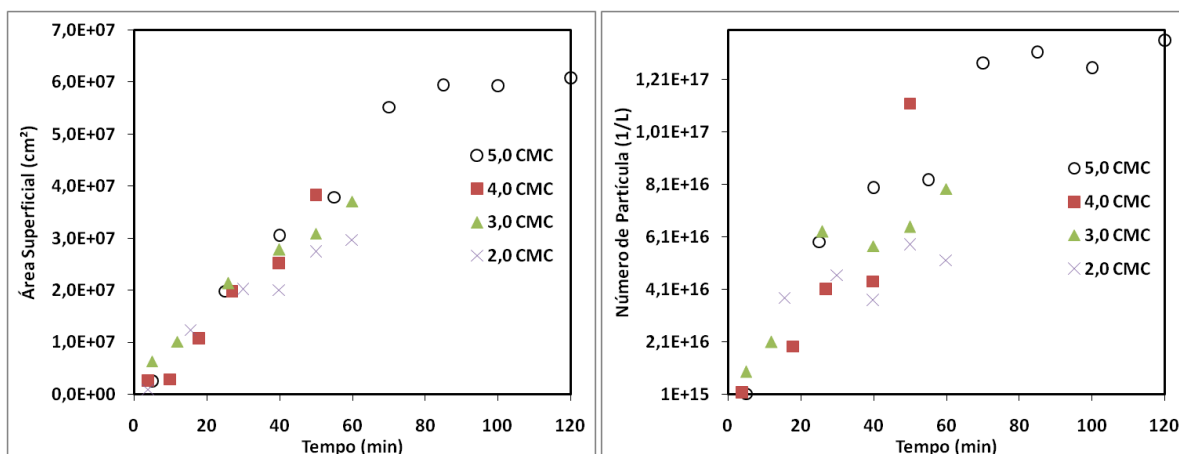


Figura 5 – Propriedades do látex: experimentos da série STY/C₁₂mimBF₄.

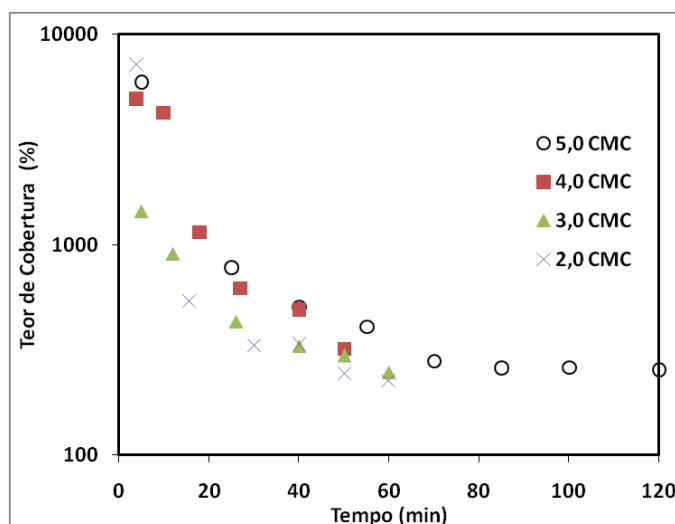


Figura 6 – Teor de cobertura (%) do látex: experimentos da série STY/C₁₂mimBF₄.

d) MMA/V50/C₁₂mimCl

A seguir são exibidas as curvas e resultados das corridas de polimerização utilizando o sistema MMA/V50/C₁₂mimCl. A partir deste sistema, é possível confirmar algumas tendências de comportamento dos LIs indicadas nos experimentos anteriores com o estireno.

Na Figura 7, os perfis de conversão confirmam as observações anteriores para o sistema STY/C₁₂mimCl, segundo as quais o aumento da concentração de emulsificante incrementa as taxas de reação. Nota-se entretanto que no caso da corrida com 2,5 x CMC, a conversão é limitada em 80 %. Este fato parece estar associado a problemas de inibição por oxigênio devido a uma falha momentânea na purga de nitrogênio no meio reacional. O perfil de temperatura da reação (apresentado na próxima seção) suporta esta hipótese.

No gráfico de T_p (Figura 8) foi observada a relação inversa entre concentração e tamanho de partícula, conforme esperado para emulsificantes clássicos.

Nas curvas de N_p (Figura 9), A_s (Figura 10) e teor de cobertura (Figura 11), verifica-se mais uma vez a ação emulsificante do $C_{12}mimCl$, que influencia diretamente nestas 3 propriedades do látex. Para o caso particular da reação sob $LI=2,5xCMC$, nota-se um N_p excessivamente alto, que justifica a maior taxa inicial de reação observada no experimento.

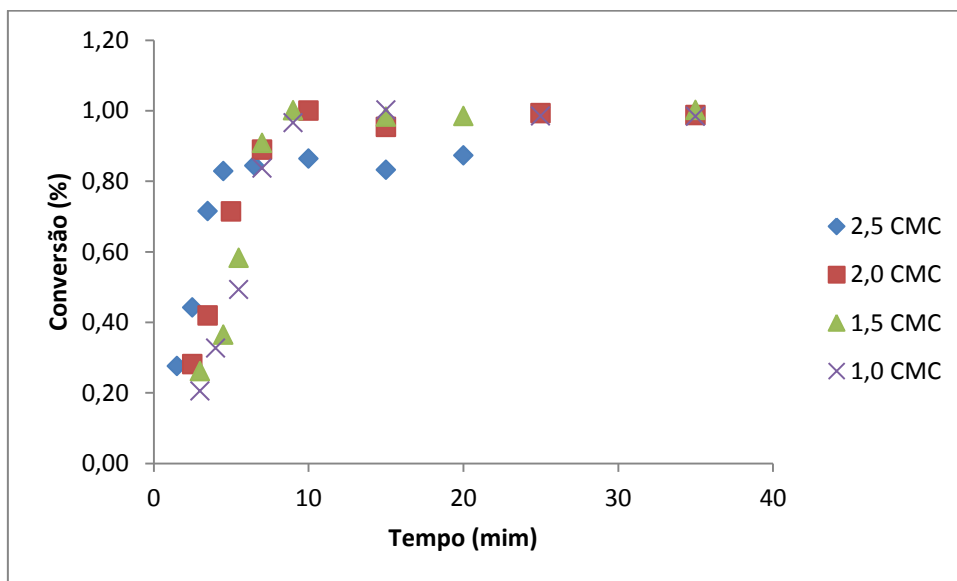


Figura 7- Curva de conversão em função do tempo nas diferentes concentrações de LI: MMA/V50/ $C_{12}mimCl$

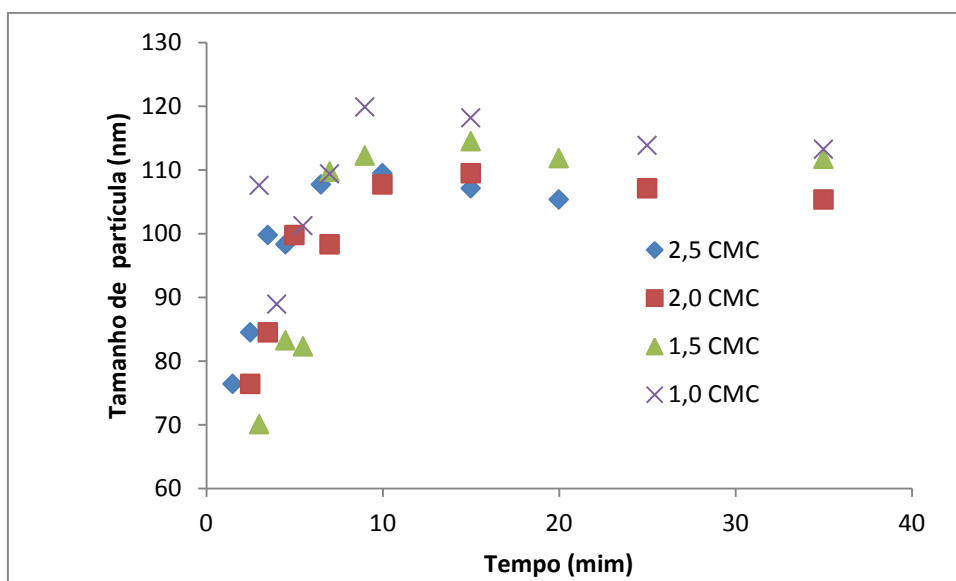


Figura 8 –Tamanho médio das partículas em função do tempo nas diferentes concentrações de LI: MMA/V50/ $C_{12}mimCl$

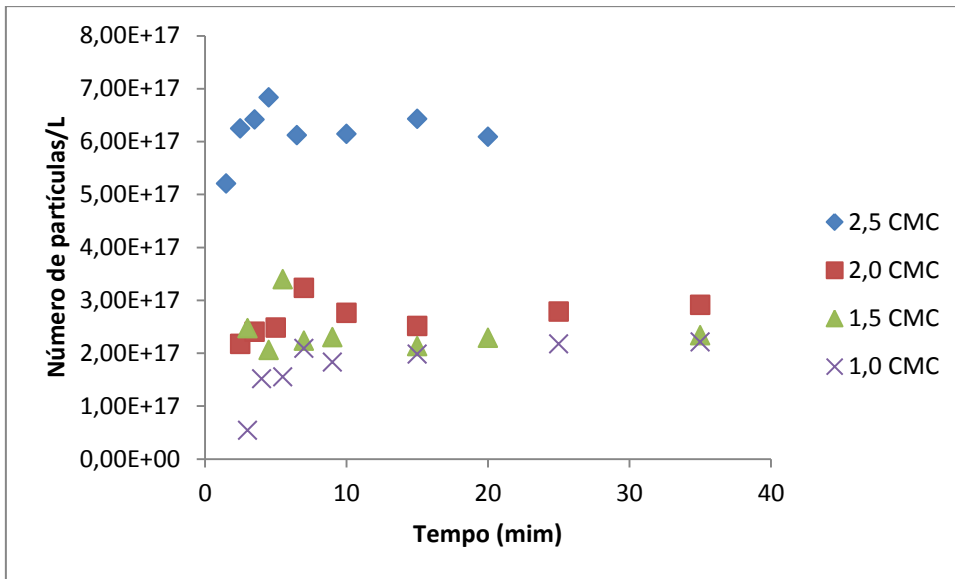


Figura 9- Np em função do tempo nas diferentes concentrações de LI: MMA/V50/C₁₂mimCl.

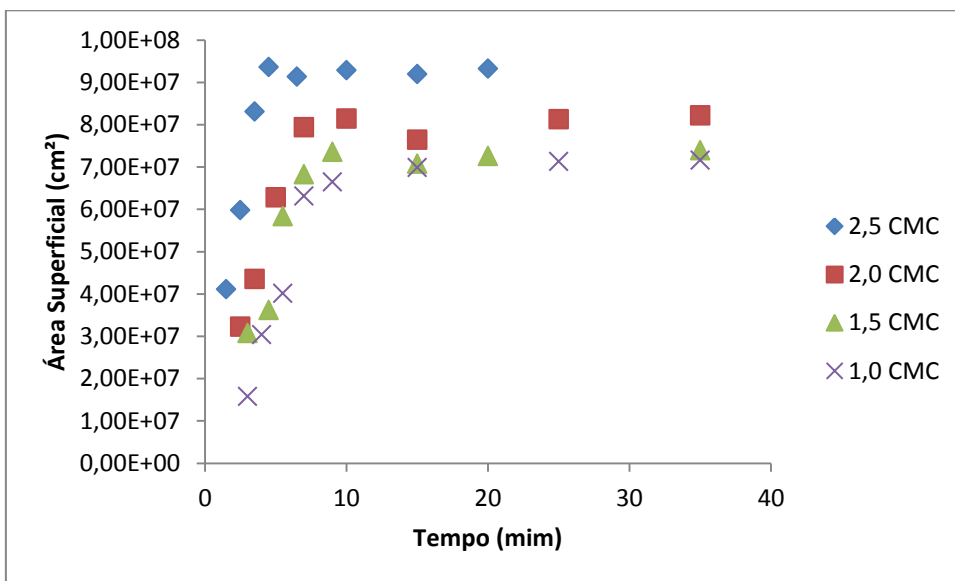


Figura 10- Curva de As em função do tempo nas diferentes concentrações de LI: MMA/V50/C₁₂mimCl

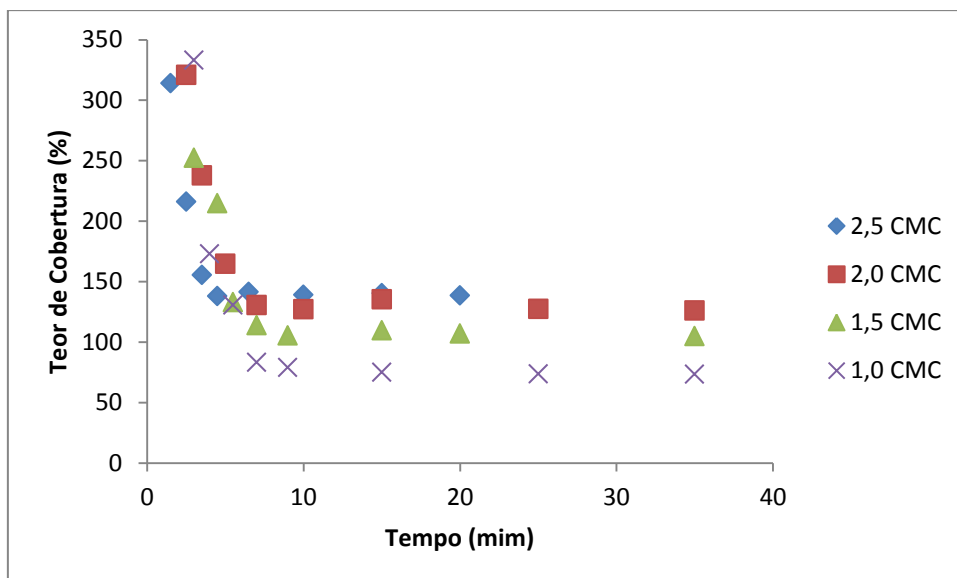


Figura 11- Curva de Teor de cobertura em função do tempo nas diferentes concentrações de LI: MMA/V50/C₁₂mimCl

No perfil de condutividade em-linha (Figura 12), observa-se o incremento da linha-base da condutividade quando a concentração de LI é aumentada. Inicialmente, as medidas são ruidosas, fruto da intensa dinâmica de nucleação de partículas e desaparecimento de monômero da fase aquosa. Com o desaparecimento das gotas de monômero, ocorre melhor nitidez do sinal de condutividade, que é influenciado fundamentalmente pelas contribuições do líquido iônico sob a forma livre, micela e em menor escala pelas espécies adsorvidas nas partículas.

Para os perfis de temperatura (Figura 13), observa-se em todas as concentrações o perfil característico dessa propriedade nas reações de polimerização, com o aumento da temperatura devido à nucleação de partículas e a exotermia da reação. A súbita queda de temperatura para a reação com L1=2,5xCMC é típica de inibição do processo.

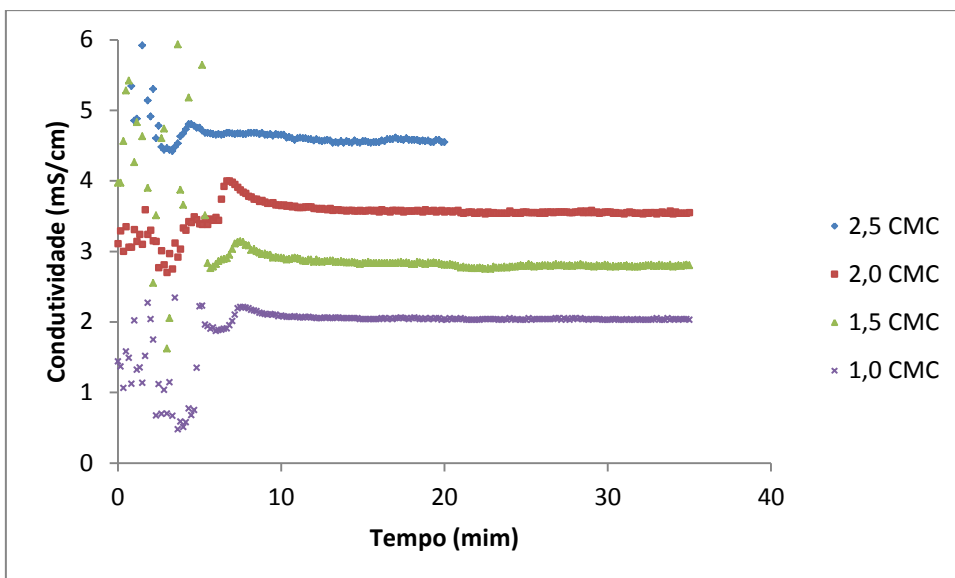


Figura 12 –Condutividade em-linha em função do tempo nas diferentes concentrações de LI : MMA/V50/C₁₂mimCl.

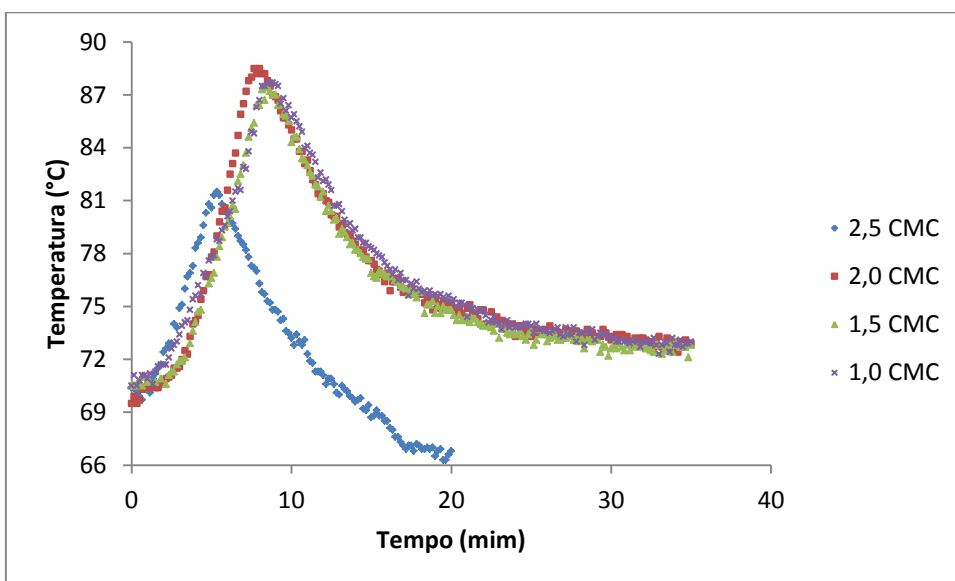


Figura 13- Curva de temperatura em-linha em função do tempo nas diferentes concentrações de LI: MMA/V50/C₁₂mimCl.

MMA/V50/C₁₆mimCl

Os resultados obtidos para o sistema MMA/V50/C₁₆mimCl são discutidos nesta seção.

Pela Figura 14, a conversão apresentou valores próximos de 100% em quase todas as concentrações de LI utilizado. A taxa reacional tende a aumentar com a concentração de LI.

A Figura 15 ilustra os perfis de tamanho médio de partícula, mostrando a relação inversa entre T_p e a concentração de líquido iônico. Além disso, nota-se que os tamanhos médios tornam-se muito semelhantes em todas as concentrações a partir de 10 min de reação.

No perfil de N_p , a evolução do número de partículas apresentou um comportamento distinto dos LIs anteriores (Figura 16). De modo geral, N_p apresenta clara tendência de queda ao longo das reações, indicando uma frequente coalescência das partículas. Este resultado sugere que o líquido iônico $C_{16}mimCl$ possui baixo poder de estabilização das partículas do látex de poli(metacrilato de metila).

Os perfis de área de superfície (Figura 17) e de teor de cobertura (Figura 18) refletem a dificuldade do líquido iônico em proteger as partículas do látex. A área de superfície oscila ao final da reação nas diferentes corridas e o teor de cobertura atinge patamares extremamente baixos, colocando os sistemas coloidais em condições de instabilidade, aspecto confirmado pelo perfil de N_p .

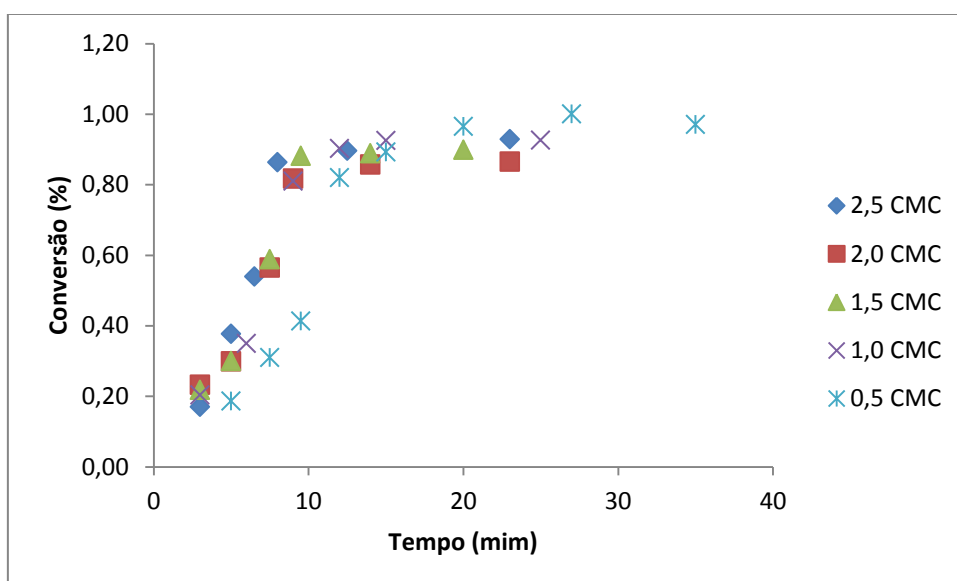


Figura 14- Curva de conversão em função do tempo nas diferentes concentrações de LI: MMA/V50/ $C_{16}mimCl$.

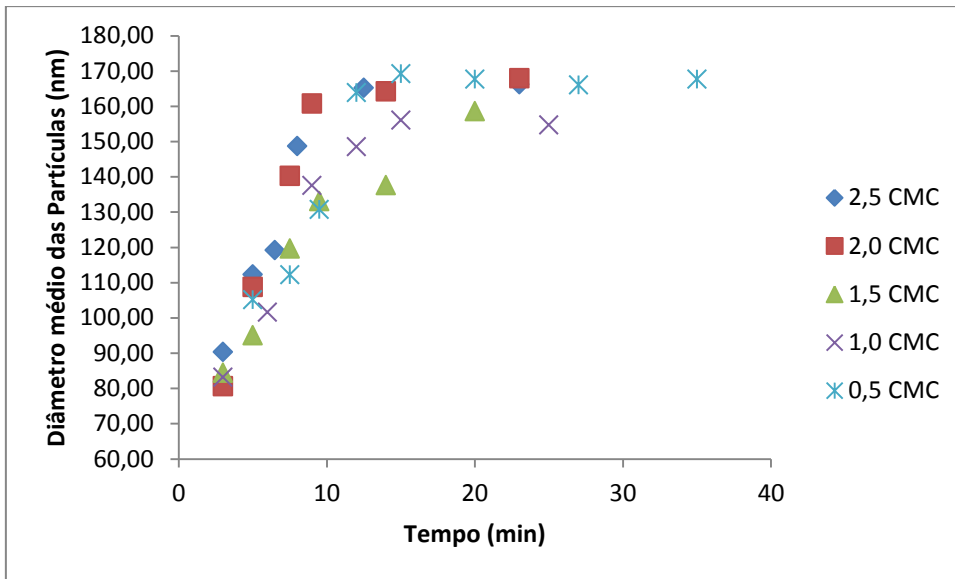


Figura 15- Curva de diâmetro médio das partículas em função do tempo nas diferentes concentrações de LI: MMA/V50/C₁₆mimCl..

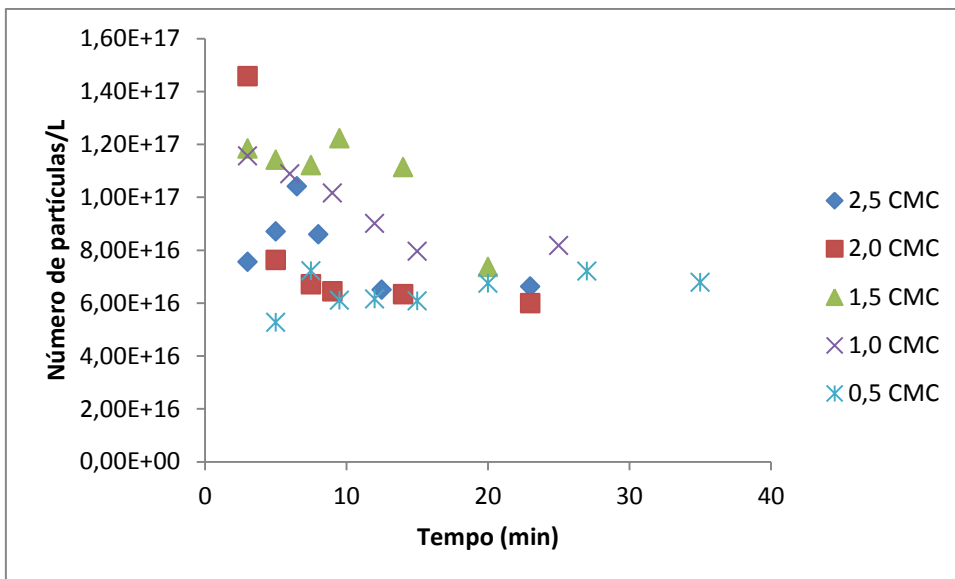


Figura 16- Curva de Np em função do tempo nas diferentes concentrações de LI: MMA/V50/C₁₆mimCl.

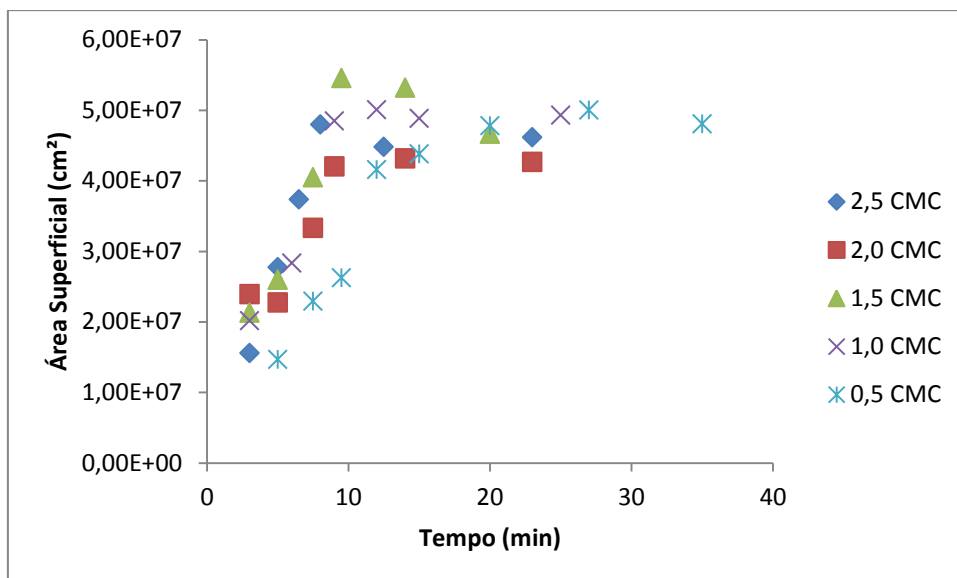


Figura 17- Curva de As em função do tempo nas diferentes concentrações de LI: MMA/V50/C₁₆mimCl..

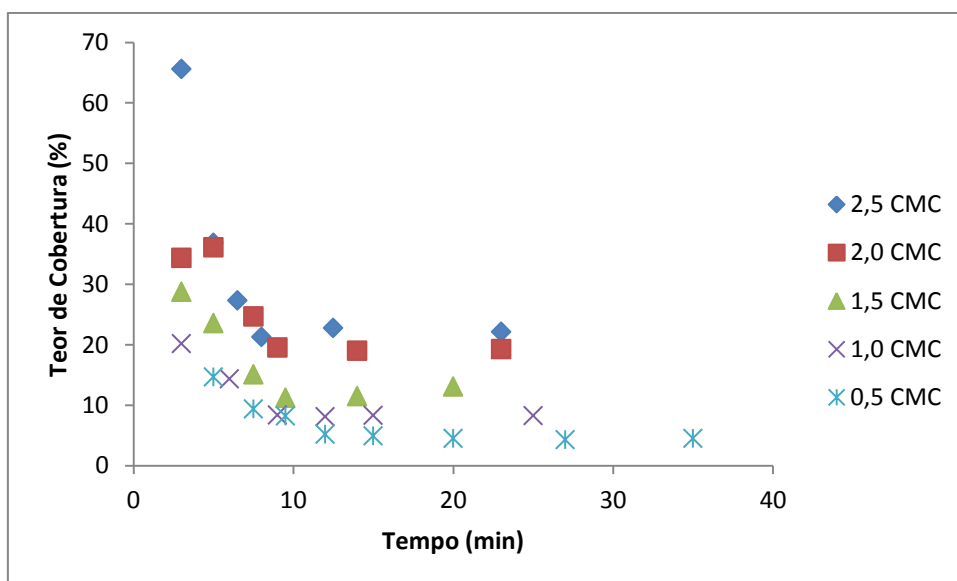


Figura 18- Curva de teor de cobertura em função do tempo nas diferentes concentrações de LI: MMA/V50/C₁₆mimCl.

A Figura 19 exibe o perfil de condutividade em-linha para o sistema MMA/V50/C₁₆mimCl. Observa-se que o sinal de condutividade torna-se extremamente baixo para corridas sob baixas concentrações de LI (0,5 ou 1,0xCMC). Assim, a concentração de 1,5xCMC seria o limite mínimo para um monitoramento adequado. Além disso, observa-se que a corrida com LI=2,0 x CMC apresentou um comportamento bastante oscilatório.

Acredita-se que houve nesta corrida uma interação entre o polímero e a célula de condutividade, resultando em sinal ruidoso. Para a corrida com 2,5xCMC observa-se uma nítida queda de condutividade nos instantes iniciais da reação, que coincide com a queda do teor de cobertura das partículas do látex. Após 10min de reação, o sinal de condutividade torna-se estável, de modo análogo a N_p e teor de cobertura. O perfil de condutividade observado nesta corrida é similar ao perfil descrito por SANTOS Jr et al (2007) para a polimerização em emulsão do estireno utilizando o sistema DTAB/V50. De acordo com estes autores, a queda de condutividade inicial está relacionada à nucleação micelar do estireno.

No perfil de temperatura (Figura 20) foi observado em todas as concentrações o perfil característico desta variável nas reações de homopolimerização de MMA, com acentuada liberação de calor durante os instantes iniciais das corridas. Contudo, constata-se que a liberação de calor do processo com $C_{16}mimCl$ ($\Delta T=14^\circ C$) é levemente inferior ao processo visto anteriormente com $C_{12}mimCl$ ($\Delta T=19^\circ C$). Este resultado reflete a maior capacidade emulsificante do $C_{12}mimCl$, propiciando maiores taxas de reação do que o seu homólogo com cadeia alquílica de 16 carbonos.

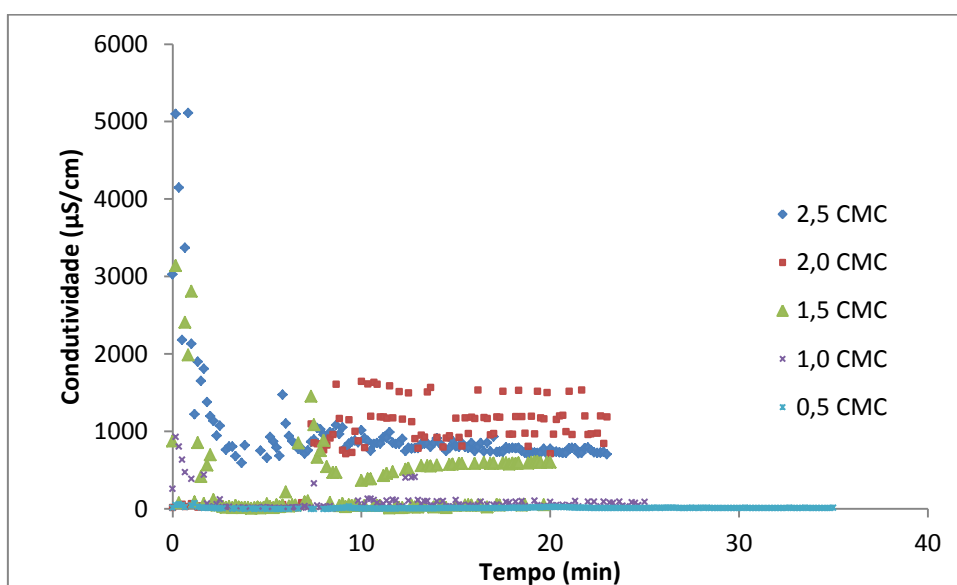


Figura 19- Curva de condutividade em-linha em função do tempo nas diferentes concentrações de LI: MMA/V50/ $C_{16}mimCl$.

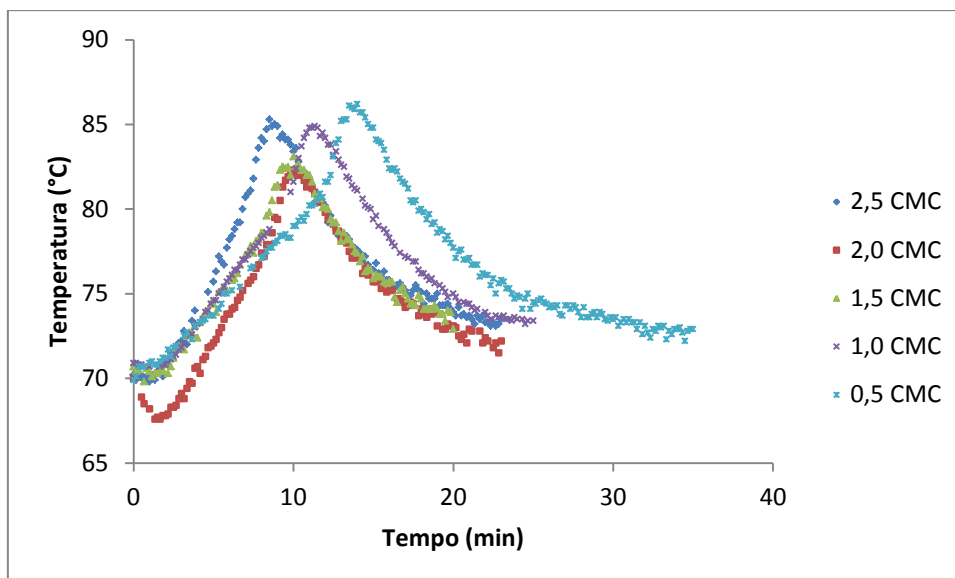


Figura 20- Curva de temperatura em-linha em função do tempo nas diferentes concentrações de LI: MMA/V50/C₁₆mimCl.

e) MMA/V50/C₁₂mimBF₄

Nesta seção, apresentam-se os resultados da polimerização do sistema MMA/V50/C₁₂mimBF₄.

A Figura 21 ilustra os perfis de conversão das corridas com C₁₂mimBF₄. Observa-se semelhança nas taxas iniciais de reação nos 4 casos, porém, ocorre aceleração da reação nos casos sob 3 e 4xCMC antes da aceleração das reações nos casos a 4 e 5xCMC. Este atraso das reações sob altos teores de LI manifesta-se também nas curvas das demais propriedades analisadas (sobretudo em As, condutividade e temperatura). Destaca-se também que apenas as corridas sob elevadas concentrações de LI alcançaram 100% de conversão, ao passo em que nas corridas sob 3 e 4xCMC a conversão está limitada a 80%.

Os perfis de tamanho de partícula (Figura 22) são similares e não aparentam serem influenciados pela concentração de líquido iônico. Além disso, as partículas são significativamente maiores do que no caso do líquido iônico C₁₂mimCl. Por outro lado, os perfis de N_p (Figura 23) mostram que as concentrações de partículas nos experimentos com C₁₂mimBF₄ situam-se geralmente abaixo dos valores de N_p observados nas corridas com os líquidos iônicos C₁₂mimCl e C₁₆mimCl. Porém, diferentemente do caso com C₁₆mimCl, o líquido iônico C₁₂mimBF₄ é eficaz na proteção coloidal das partículas, já que não se observam quedas significativas em N_p ao longo do processo.

A Figura 24 ilustra os perfis de área de superfície do látex produzido nas corridas com $C_{12}mimBF_4$, mostrando o contínuo crescimento da superfície do látex ao longo do processo. Os perfis de teor de cobertura (Figura 25) indicam que as reações ocorrem com farta disponibilidade de líquido iônico. O limite inferior de teor de cobertura observado na série com $C_{12}mimBF_4$ foi de 134%.

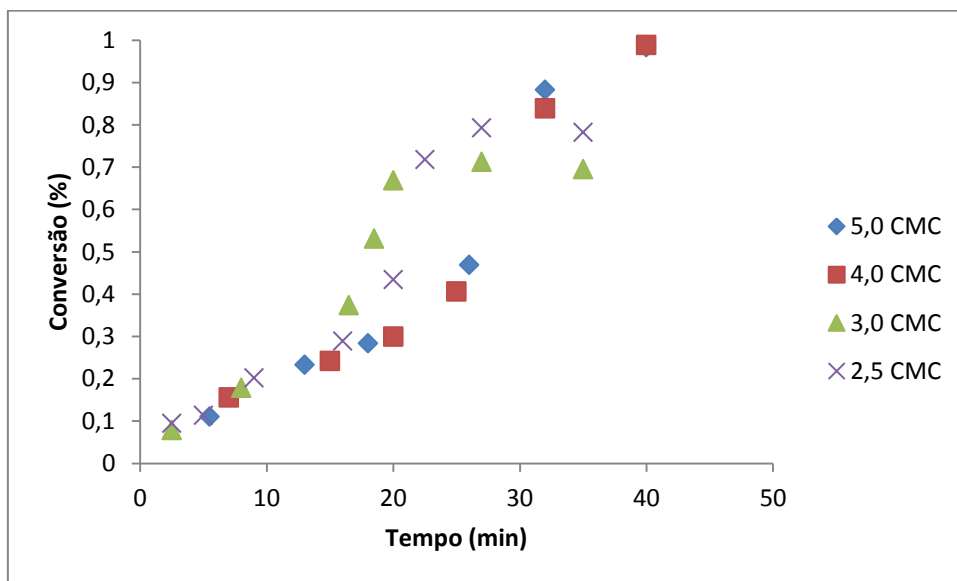


Figura 21- Conversão em função do tempo nas diferentes concentrações de $C_{12}mimBF_4$.

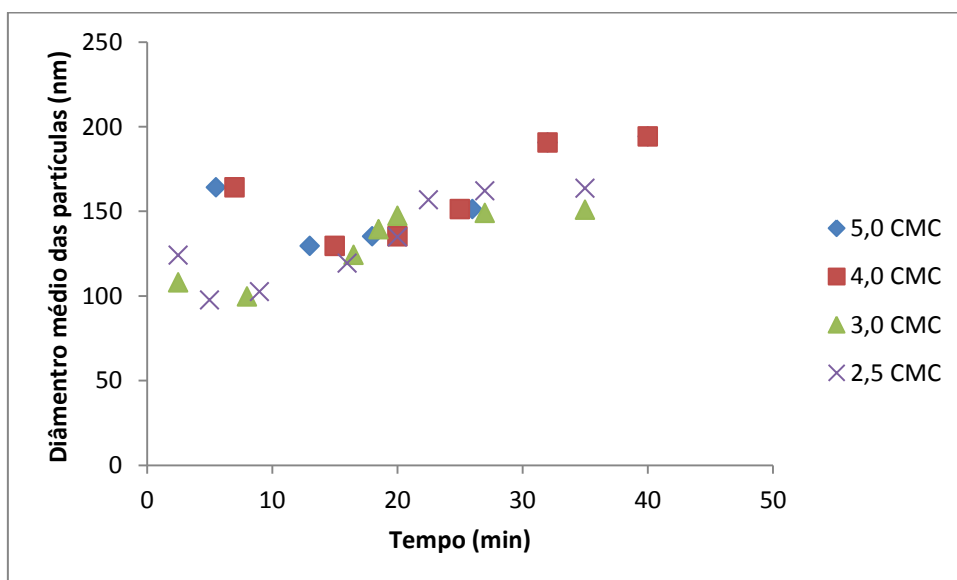


Figura 22- Diâmetro médio das partículas em função do tempo nas diferentes concentrações de $C_{12}mimBF_4$.

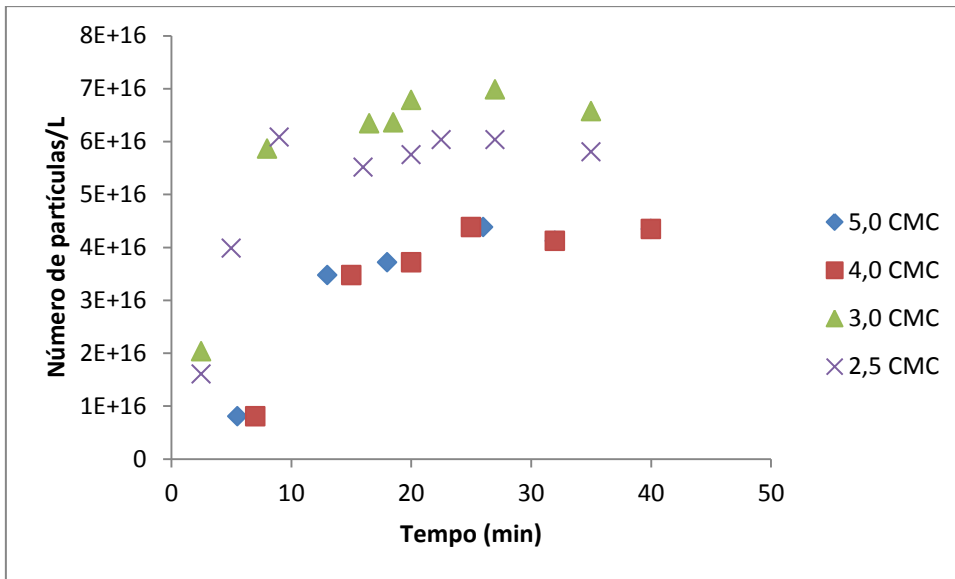


Figura 23- Np em função do tempo nas diferentes concentrações de C₁₂mimBF₄.

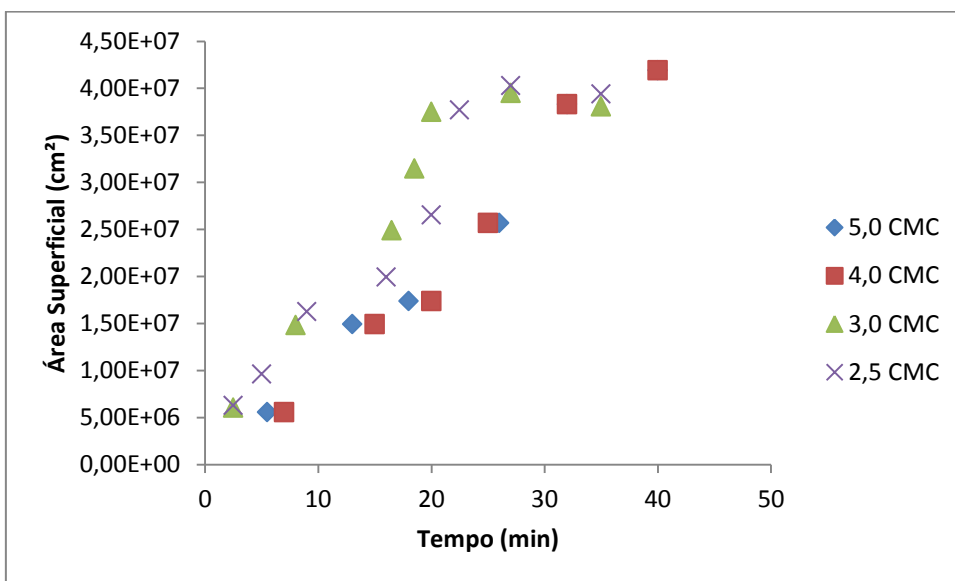


Figura 24- Curvas de As em função do tempo nas diferentes concentrações de C₁₂mimBF₄.

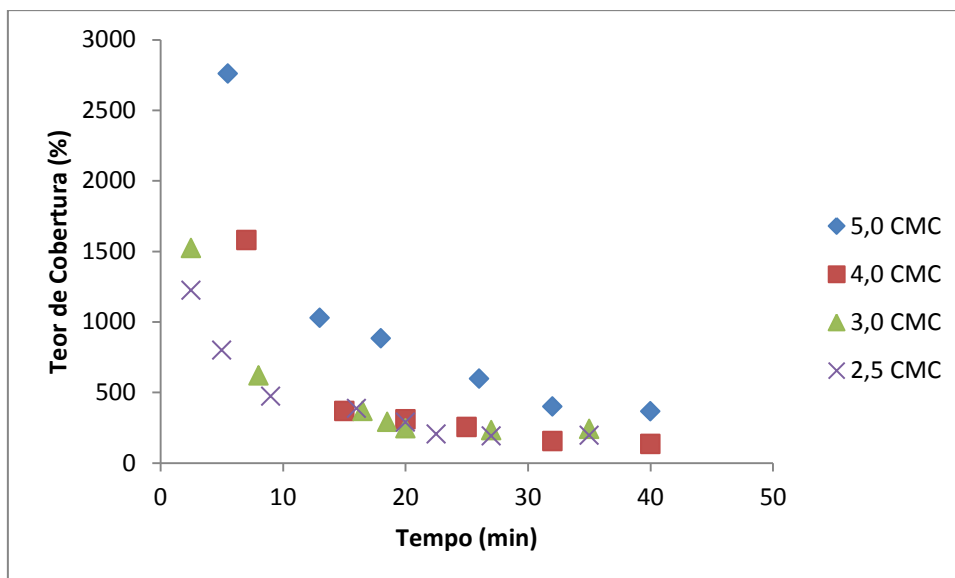


Figura 25- Teor de cobertura em função do tempo nas diferentes concentrações de $C_{12}mimBF_4$.

Os perfis de condutividade da série MMA/ $C_{12}mimBF_4$ são mostrados na Figura 26. Os sinais obtidos na série são muito mais nítidos do que nos casos precedentes. Em parte, isto se deve às concentrações mais elevadas em líquido iônico nesta série (2,5 -5xCMC) em relação aos casos anteriores, cujo limite era de 2,5xCMC. A alta disponibilidade de líquido iônico além de produzir elevados teores de cobertura (visto anteriormente) contribui para a condutividade do meio reacional. Ressalta-se que os perfis obtidos assemelham-se aos sinais de condutividade descritos por SANTOS et al (2005) para o sistema MMA/KPS/SDS. De acordo com os autores, o consumo de monômero solúvel na fase aquosa contribui para o aumento da condutividade ao passo em que o consumo de tensoativo favorece a queda da condutividade. Para conversões da ordem de 30%, o consumo do monômero no interior das partículas contribui para o encolhimento das partículas, com conseqüente liberação do tensoativo adsorvido, resultando em forte incremento do sinal de condutividade (SANTOS et al., 2005).

A Figura 27 exhibe os perfis de temperatura em cada corrida, mostrando que ocorre liberação de calor continuada no processo, com significativo incremento de temperatura em instantes específicos, provavelmente em função do consumo de monômero no interior das partículas. Cabe destacar que o disparo da temperatura nos diferentes casos ocorre instantes após o disparo do sinal de condutividade. Isto demonstra a sensibilidade do condutímetro à dinâmica da reação.

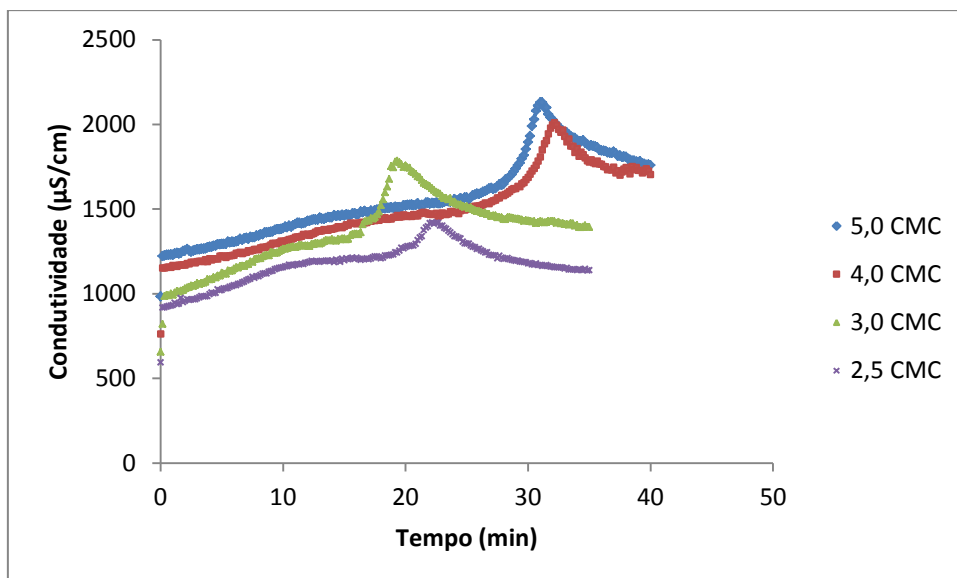


Figura 26- Condutividade em-linha em função do tempo nas diferentes concentrações de $C_{12}mimBF_4$.

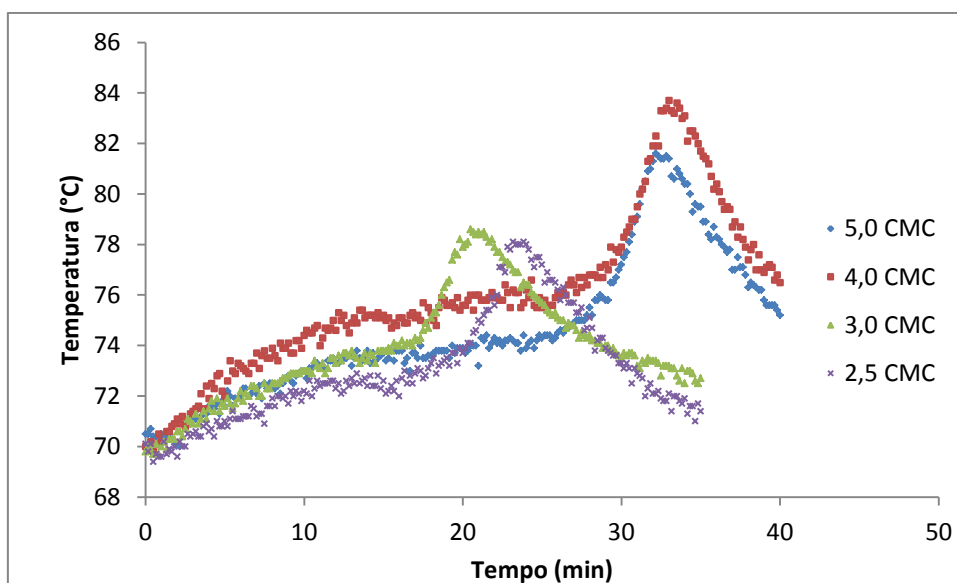


Figura 27- Temperatura em-linha em função do tempo nas diferentes concentrações de $C_{12}mimBF_4$.

4.4 Monitoramento da reação de polimerização via condutivimetria.

O emprego de condutivimetria no acompanhamento de reações de polimerização mostrou-se mais efetivo para reações com MMA. Nesta seção apresenta-se resumidamente

1 exemplo de monitoramento do processo de polimerização do MMA em emulsão, para cada líquido iônico estudado.

A Figura 28 resume as propriedades do látex de poli(metacrilato de metila) ao longo da reação com $C_{12}mimCl$ como emulsificante ($2,5xCMC$). Observa-se que a conversão atinge 100% em cerca de 5 minutos. Durante estes instantes iniciais da reação, ocorre intensa queda de condutividade, em razão da nucleação de partículas e o conseqüente consumo de tensoativo para estabilização das mesmas. O sinal neste estágio inicial é ruidoso, mas as tendências são claras. Ocorre intenso disparo de temperatura durante o processo, porém, o sinal de condutividade evolui suavemente pouco antes do pico de temperatura, suportando a idéia de que o sinal de condutividade seria muito mais sensível à dinâmica dos componentes da reação, incluindo tensoativos e monômero, do que à temperatura.

A Figura 29 ilustra os resultados obtidos para o sistema MMA/ $C_{16}mimCl$ ($2,5xCMC$). Nesta corrida, a conversão atinge cerca de 90% em pouco mais de 7 minutos. Neste intervalo, ocorre nucleação de partículas (N_p dispara, teor de cobertura diminui), com conseqüente queda do sinal de condutividade. Em seguida, a conversão estabiliza-se em cerca de 90%, e o teor de cobertura em cerca de 12%, valor considerado muito baixo do ponto de vista da instabilidade do colóide. Como resultado, N_p tende a cair de modo a preservar a estabilidade do sistema. O sinal de condutividade torna-se constante, refletindo o término da reação.

A dinâmica da polimerização de MMA em presença de $C_{12}mimBF_4$ ($5xCMC$) pode ser acompanhada na Figura 30. As diferenças de comportamento das propriedades em relação aos LIs anteriores são notáveis. Nesta corrida, a reação é bem mais lenta e o excesso de líquido iônico permite que a nucleação ocorra continuamente. O sinal de condutividade tende a aumentar em virtude do consumo de monômero disponível na fase aquosa, conforme discussão na seção anterior.

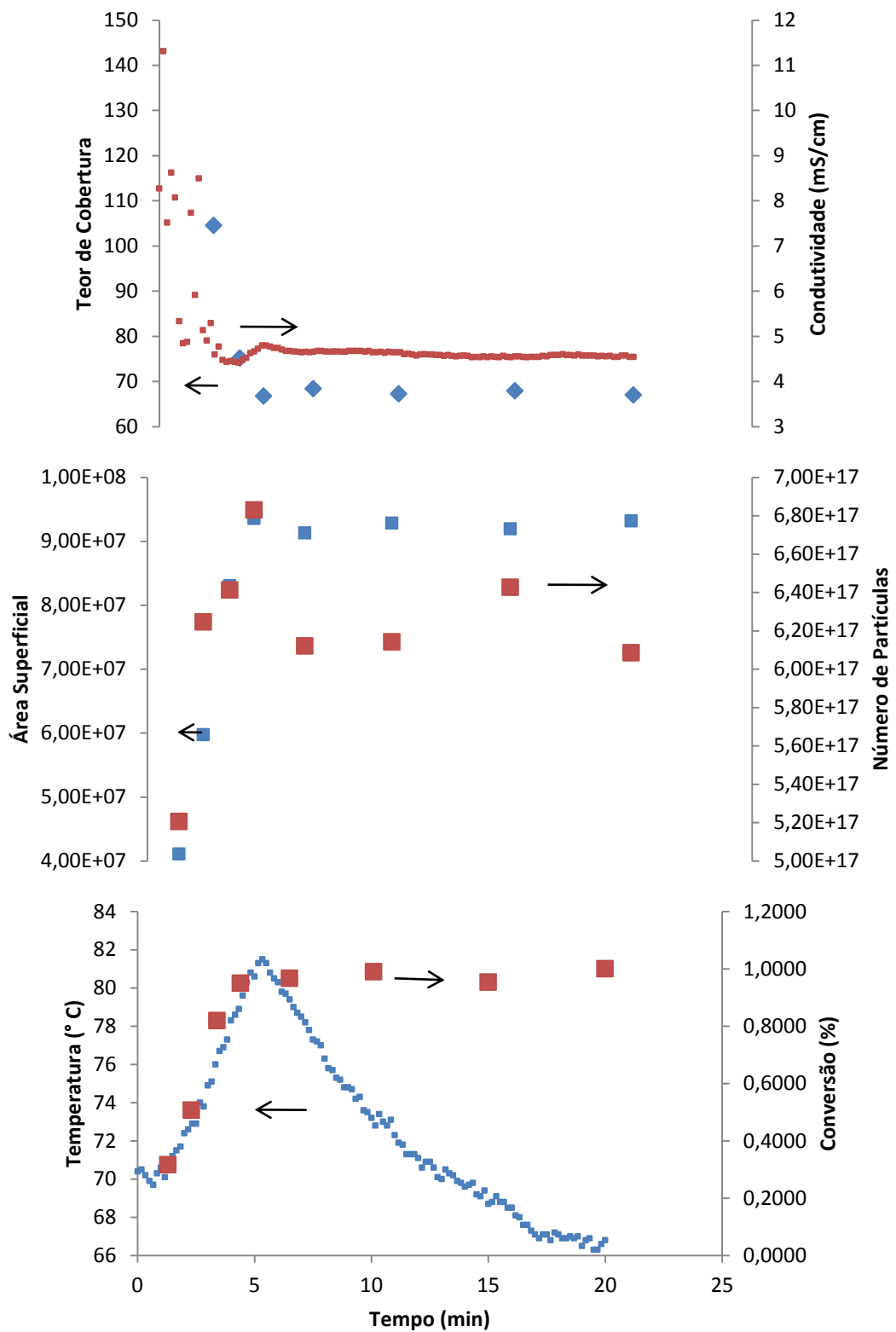


Figura 28– Dados experimentais das propriedades do látex e medidas em-linha de condutividade e temperatura do sistema MMA/V50/C₁₂mimCl, com concentração de 2,5 x CMC.

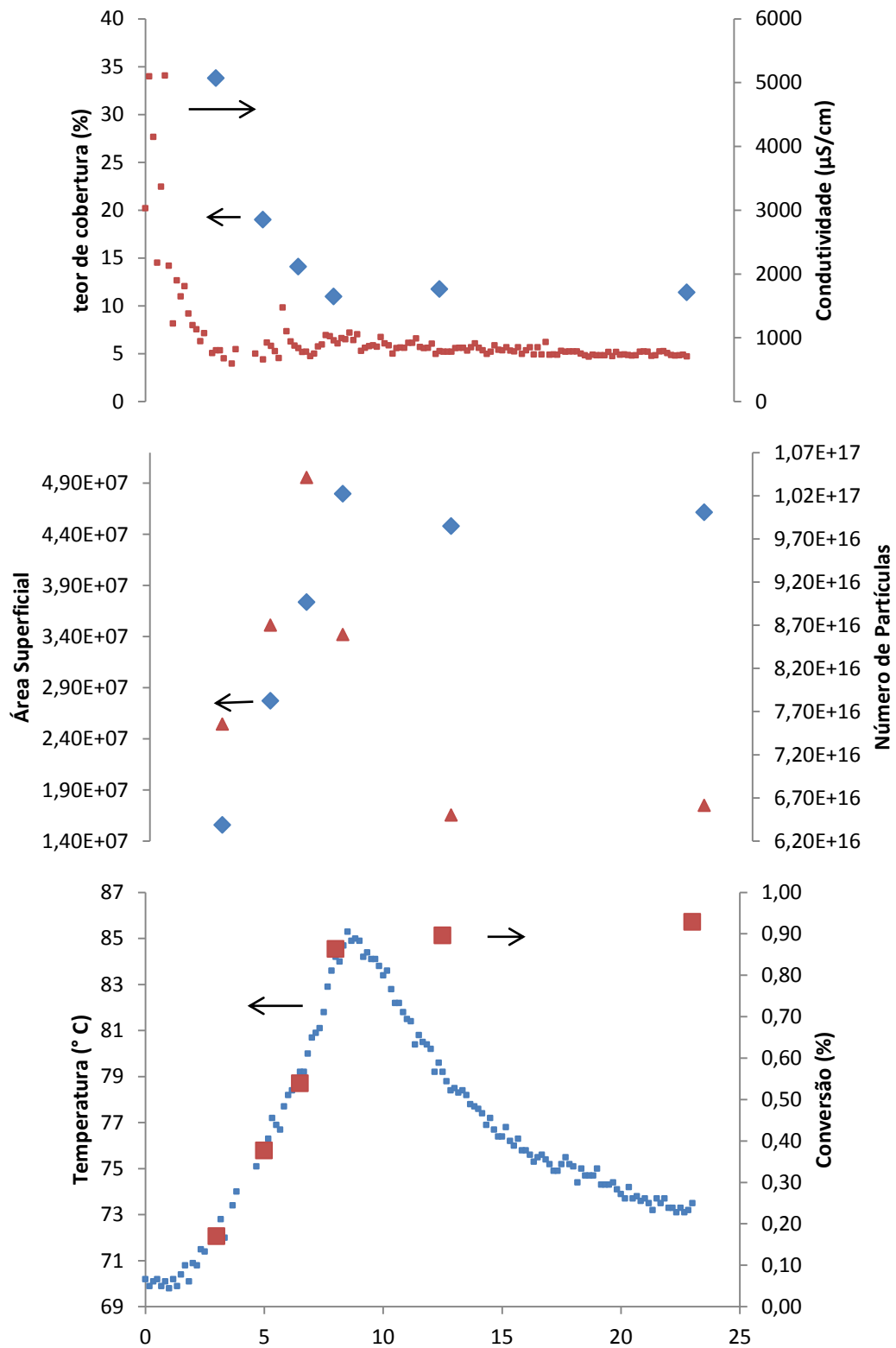


Figura 29– Dados experimentais das propriedades do látex e medidas em-linha de condutividade e temperatura do sistema MMA/V50/C₁₆mimCl, com concentração de 2,5 x CMC.

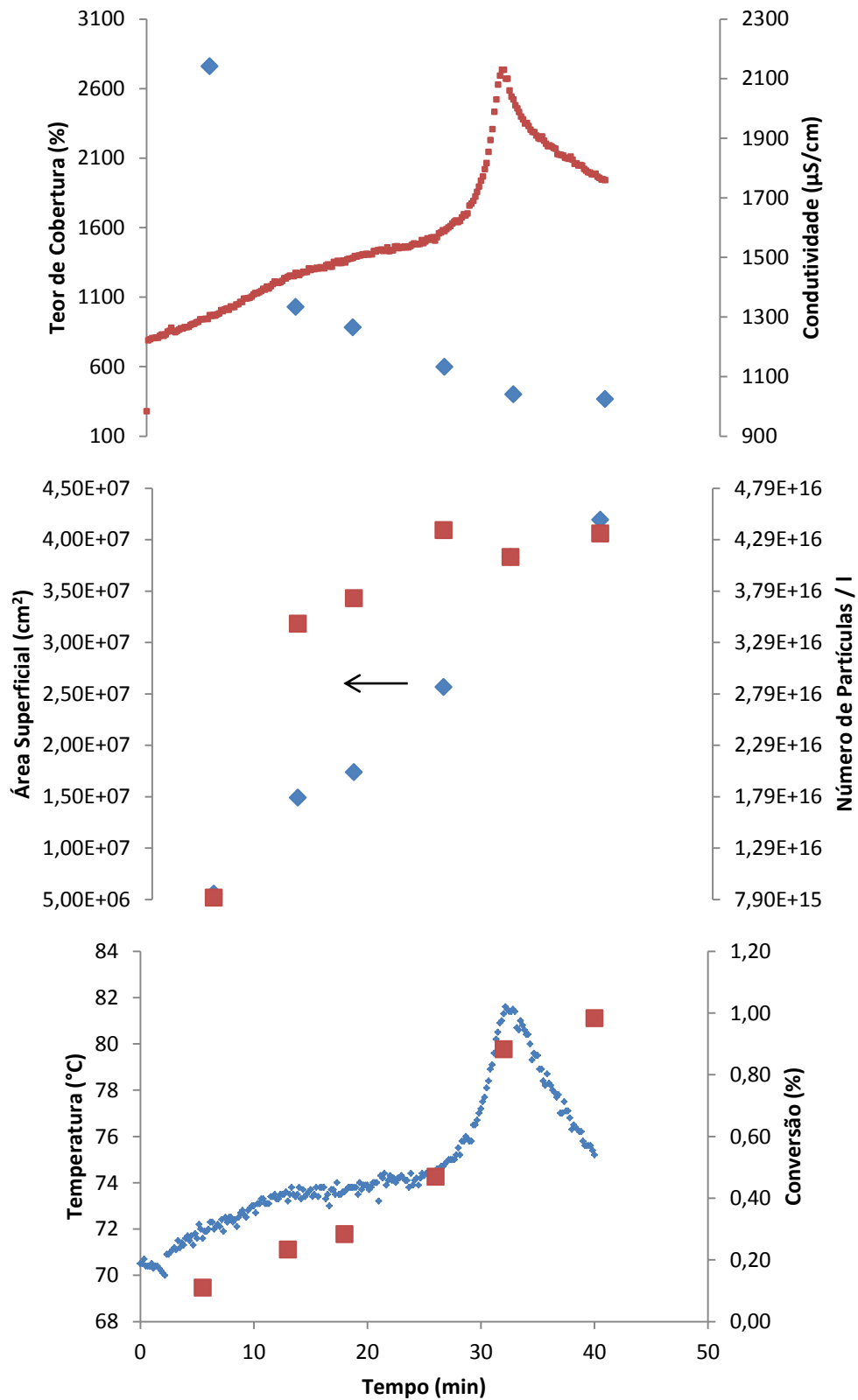


Figura 30– Dados experimentais das propriedades do látex e medidas em-linha de condutividade e temperatura do sistema MMA/V50/C₁₂mimBF₄, com concentração de 5,0 x CMC.

Nota-se também na Figura 30 vista anteriormente que os dados de temperatura em-linha apresentam um perfil muito próximo ao do sinal de condutividade, sugerindo que a evolução da condutividade ocorre em função do aumento da temperatura. Entretanto é possível verificar na Figura 31 que a condutividade evolui mais rapidamente do que o sinal de temperatura, respondendo portanto de modo mais imediato à dinâmica dos componentes da reação.

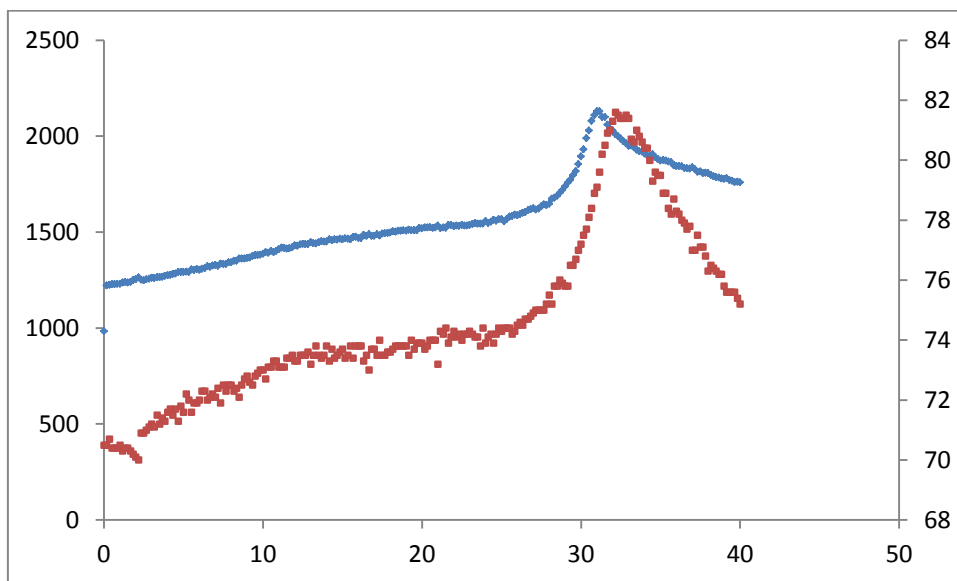


Figura 31– Gráfico de temperatura (vermelho) e condutividade (azul) em-linha no sistema MMA/V50/C₁₂mimBF₄, com concentração de 5,0 x CMC.

5. Conclusões e Sugestões

O uso de líquidos iônicos como estabilizantes da polimerização em emulsão constitui uma aplicação recente que se encontra nos estágios iniciais de desenvolvimento. A motivação do presente trabalho é contribuir para a compreensão do processo de polimerização com líquidos iônicos como emulsificante, empregando a técnica de condutivimetria.

Os líquidos iônicos selecionados para os estudos foram baseados em sais de alquilimidazólio com grupamento alquila de 12 ou 16 carbonos, incluindo ânions do tipo cloreto e tetrafluorborato ($C_{12}mimCl$, $C_{16}mimCl$ e o $C_{12}mimBF_4$). Apesar da falta de trabalhos sobre a utilização destes compostos em processos de polimerização, tais líquidos iônicos são bastante populares e têm sido empregados na literatura para uma ampla gama de estudos.

A concentração micelar crítica de cada líquido iônico foi avaliada em 2 temperaturas: 25°C e 70°C. Os resultados a 25°C estão em boa concordância com a literatura. Para o $C_{12}mimBF_4$, apesar da literatura investigada relatar a CMC deste LI como 7,6mM (a 25°C, condutivimetria), observou-se nos ensaios que este líquido iônico possui concentração de saturação em água de 1,54mM.

A ação emulsificante dos 3 líquidos iônicos foi avaliada a partir de ensaios de polimerização em emulsão, utilizando estireno e metacrilato de metila como monômeros. Os resultados demonstram a excelente ação emulsificante do $C_{12}mimCl$ frente aos demais LIs, destacando-se pela boa proteção coloidal às partículas e pelos efeitos cinéticos (aumento da taxa de reação com a concentração de LI) tanto para o estireno quanto para o MMA. O líquido iônico $C_{16}mimCl$ mostrou-se ineficiente como emulsificante da polimerização do estireno, resultando em significativa separação de fases. Na polimerização do MMA, tal emulsificante foi incapaz de estabilizar adequadamente as partículas, resultando em coalescência continuada. Estes resultados são relevantes pois mostram que o líquido iônico bem sucedido como agente estabilizante da polimerização de estireno em suspensão, não pode ser automaticamente utilizado como emulsificante da polimerização em emulsão. Por outro lado, o $C_{12}mimBF_4$ demonstrou baixo poder de micelização, promovendo reações de polimerização com taxas relativamente baixas para ambos os monômeros.

As medidas de condutividade in-situ foram bem sucedidas na maioria das corridas com MMA, havendo severas dificuldades no acompanhamento das reações com estireno. A célula de condutividade empregada mostrou-se sensível ao estireno, que era fortemente adsorvido à superfície metálica da célula, causando isolamento dos pólos, produzindo assim medidas

nulas de condutividade. Este problema poderia ser sanado utilizando-se células elaboradas com materiais menos suscetíveis ao ataque por estireno, ou ainda, via adaptação de um dispositivo de limpeza da célula.

A análise condutivimétrica associada aos perfis de propriedades do látex permitiu inferir os mecanismos de nucleação que governam as polimerizações aqui estudadas. O processo de polimerização do MMA com $C_{12}mimCl$ transcorreu de forma eminentemente micelar, ao passo que para os demais líquidos iônicos houve provavelmente uma participação mais significativa de outros mecanismos, tais como homogêneo e por gotas de monômero.

Por fim, salienta-se que para uma melhor compreensão do comportamento dos LIs como emulsificante, é importante avaliar com precisão a área de adsorção específica de cada LI em cada polímero, além de uma avaliação definitiva da real CMC do $C_{12}mimBF_4$, a influência do iniciador e monômero na CMC dos LIs e a partição dos LIs entre as fases aquosa e monomérica. O levantamento destes dados será útil para a modelagem do sinal de condutividade com base nas propriedades dos LIs, para fins de estimar em-linha propriedades de interesse industrial a exemplo do teor de cobertura das partículas do látex.

Sugere-se para trabalhos futuros a busca de outros líquidos iônicos com diferentes cátions e boas propriedades tensoativas para fins de aplicação como emulsificantes da polimerização em emulsão e em miniemulsão. Ademais, é extremamente relevante a avaliação da distribuição de massas molares e da morfologia das partículas obtidas com LIs como emulsificantes.

Referências

- ABEDINI, H. e SHAHROKHI, M. Inferential closed-loop control of particle size distribution for styrene emulsion polymerization. *Chemical Engineering Science*, 63, p. 2378 – 2390, 2008.
- BAI G, LOPES A , BASTOS M. J. Thermodynamics of micellization of alkylimidazolium surfactants in aqueous solution. *Chem. Thermodynamics*, p. 1509–1516, 2008.
- BALOGH, L., FABIAN., L, MAJOROS, I., KELEN, T. Direct Monitoring of Cationic Polymerization by Temperature, Conductivity and Permittivity Measurements, *Polymer Bulletin*, v. 23 (1), p. 75-82.1990.
- BALTAZAR, Q.Q. CHANDAWALLA, J. SAWYER, K. ANDERSON, J.L. Interfacial and micellar properties of imidazolium-based monocationic and dicationic ionic liquids. *Colloids and Surfaces*.302 , p. 150–156, 2007.
- BOUTTI, S.GRAILLAT, C.MCKENNA, T. A look at surfactant partitioning in polymeric latexes using conductivity measurements. *European Polymer Journal* 40, p. 2671–2677, 2004.
- CANDAU, F. Polymerization in microemulsions. *In: Handbook of Microemulsion Science and Technology*, p. 679–712. New York, 1999.
- CENTIFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise instrumental**. Rio de Janeiro, 2000.
- COLLINS I.R., EARLE M.J., EXTON S.P., PLECHKOVA N.V., SEDDON K.R.. Ionic liquids, making emulsion containing ionic salt, and surfactant uses. WO 2006111712 A2; 2006.
- CORTINA, F. V. **Modelagem matemática da polimerização em miniemulsão utilizando iniciador hidrossolúvel e organo-solúvel**. Dissertação de mestrado. UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2007.
- COSTA, C.da. **Utilização da irradiação micro-ondas na polimerização em emulsão**. Dissertação de mestrado. UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2009.
- DIMITRATOS, J., ELIÇABE, G., GEORGAKIS, C., *AIChE J.* v. 40(12), p. 1993-2021, 2004.
- DONG, B. LI, N. ZHENG, L. Yu, L. INOUE, T. Surface Adsorption and Micelle Formation of Surface Active Ionic Liquids in Aqueous Solution. *Langmuir*. p. 4178-4182, 2007.
- DONG, B. ZHAO, X. ZHENG, L, ZHANG, J, LI, N. INOUE, T. Aggregation behavior of long-chain imidazolium ionic liquids in aqueous solution: Micellization and characterization of micelle microenvironment. *Colloids and Surfaces*. p. 666–672, 2008.
- EARLE, M. J., SEDDON, K. R., *Pure Appl. Chem.*, 72(7), p. 1391 – 1398, 2000.
- EL-AASSER, M. S.; SUDOL, E. D. **Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers**; Lovell, P. A.; El-Aasser, M. S., Eds.; Wiley: Chichester, England, 1997.

FILHO, A. C. **Avaliação de propriedades de correntes oleosas da indústria de petróleo via condutivimetria.** Dissertação de mestrado. Unit, Aracaju, SE, Brasil, 2007.

FLORES-CERRILLO, J., MACGREGOR, J.F., Control of particle size distributions in emulsion semi-batch polymerization using mid-course correction policies. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41(7), p. 1805-1814, 2002.

FONTENOT, K., SCHORK, F.J. Batch Polymerization of Methyl Methacrylate in Mini/Macroemulsions, *J. Appl. Pol. Sci.*, v. 49, p. 633-655, 1993.

GAN, L.M., LIU, J., POON, L.P., CHEW, H.C., GAN, L.H. Microporous Polymeric Composites from Bicontinuous Microemulsion Polymerization Using a Polymerizable Nonionic Surfactant, *Polymer*, v. 38(21), p. 5339-5345, 1997.

GENG, F., LIU, J., ZHENG, L., YU, L., LI, Z., LI, G. and TUNG, C. *J. Chem. Eng.*, 55, p. 147-151, 2010.

GUERRERO-SANCHEZ C, ERDMENGER T, SEREDA P, WOUTERS D, SCHUBERT US. Water-Soluble ionic liquids as novel stabilizers in suspension polymerization reactions: Engineering polymer beads *Chem. Eur. J.*, 12, p. 9036 – 9045, 2006.

HUDDLESTON, J.G., VISSER, A.E., REICHERT, W.M., WILLAUER, H.D., BROKER, G.A., ROGERS, R.D., Characterization and Comparison of Hydrophilic and Hydrophobic Room Temperature Ionic Liquids Incorporating the Imidazolium Cation. *Green Chemistry*, 3, p. 156-164, 2001.

INOUE, T., EBINA, H., DONG, B., ZHENG, L., Electrical conductivity study on micelle formation of Long-Chain imidazolium ionic liquids in aqueous solution. *J. Colloid and Interface Science*, 314, p. 236-241, 2007.

JANSSEN, R.Q.F., **Polymer Encapsulation of Titanium Dioxide: Efficiency, Stability and Compatibility**, Tese de Doutorado, Eindhoven-Holanda, 1994.

JUNGNICKEL, C. LUCZAK, J. RANKE, J. FERNANDEZ, J.F. MULLER, A. THOMING, J. Micelle formation of imidazolium ionic liquids in aqueous solution. *Colloids and Surfaces*. p. 278-284, 2008.

KANAKUBO, M., HARRIS, K.R., TSUCHIHASHI, N., IBUKI, K., UENO, M. Temperature and pressure dependence of the electrical conductivity of the ionic liquids 1-methyl-3-octylimidazolium hexafluorophosphate and 1-methyl-3-octylimidazolium tetrafluoroborate. *Fluid Phase Equilibria*, 261, p. 414-420, 2007.

H.B. KLEVEN. Structure and aggregation in dilute solutions of surface active agents. *J Am. Oil Chem. Soc.*, v 30, p. 74-80. (1953).

LANDFESTER, K. Polyreactions in Miniemulsions. *Macromol Rapid Commun.* 22, p. 96-936, 2001.

LEMOS, R.C.B. **Estudo da desestabilização da emulsão de Petróleo pelo uso de líquido iônico acoplado ao aquecimento via microondas.** Dissertação de Mestrado. Universidade Tiradentes, Aracaju,SE,Brasil,2009.

LOVELL, P. A.; EL-AASSER, M.S. **Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers**, John Wiley and Sons Ltd, England, 1997.

LOWRIE, W. **Fundamentals of Geophysics**, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, p.165-228, 1997.

LU J, YAN F, TEXTER J. Advanced applications of ionic liquids in polymer science *Progress in Polymer Science*, p.431–448,2009.

LUCIANO, R. M. **Síntese de partículas poliméricas ocas através da polimerização em emulsão.** Dissertação de mestrado. UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2007.

LUCZAK J, HUPKA J, THOMING J, JUNGnickel C. Self-Organization of imidazolium ionic liquids in aqueous solution. *Colloids and Surfaces*. p. 125–133, 2008.

MAZUR K, Changes in Electric-Conductivity During Process of Methyl-Methacrylate Polymerization, *Polymer*, v. 18(4), p. 409-411. 1977.

MISKOLCZY, Z., SEBOK-NAGY, K., BICZOK, L., GOKTURK, S., Chem. Phys. Lett., 400, p. 296 – 300, 2004.

NOEL, L.J.F., JANSSEN, R.Q.F., VAN WELL, W.J.M., VAN HERK, A.M., GERMAN, A.L, Determination of the Maximum Swellability of Polymer by Monomer Using Conductivity Measurements, *J. Colloid Interface.*, v. 175, p.461-469, 1995.

OHNO, H. Functional Design of Ionic Liquids, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 79(11), p. 1665 – 1680, 2006.

QIU Z, TEXTER J, Ionic Liquids in microemulsion, *Colloid & Interface Science*. p. 252–262,2008.

REIMERS, J.L., SCHORK, F.J. Predominant Droplet Nucleation in Emulsion Polymerization, *J. Appl. Pol. Sci.*, v. 60, p. 251 – 262,1996.

ROMIO, A. P. **Obtenção de nanocápsulas via polimerização em miniemulsão.** Dissertação de mestrado. UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2007.

SANTOS, A.F. **Acompanhamento em Tempo Real de Propriedades de Sistemas de Polimerização.** Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.

SANTOS, A. F. E. L. LIMA, J. C. PINTO, C. GRAILLAT, T. MCKENNA. Online Monitoring of the Evolution of the Number of Particles in Emulsion Polymerization by conductivity Measurements. I. Model Formulation. *Journal of Applied Polymer Science*, p. 1213–1226.2003.

SANTOS, A. F. E. L. LIMA, J. C. PINTO, C. GRAILLAT, T. MCKENNA. Online Monitoring of the Evolution of the Number of Particles in Emulsion Polymerization by conductivity Measurements. II. Model validation. *Journal of Applied Polymer Science*, p.941–952.2004.

SANTOS, A.F., PINTO, J.C., MCKENNA, T.F., In-Situ Monitoring of Emulsion Polymerisations of MMA and Styrene Using Conductimetry and Calorimetry, *Macromolecular Symposia*, v. 226, 1, 157-166, 2005

SANTOS, JR. G. P. MARTINS, C. FORTUNY, M.SANTOS, A.F.TURMINE, M.GRAILLAT, C. MCKENNA T.L.F. In-Line and In Situ Monitoring of Ionic Surfactant Dynamics in Latex Reactors Using Conductivity Measurements and Ion-Selective Electrodes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, p. 1465-1474, 2007.

SAYER, C. Modelos **Dinâmicos de um Reator Contínuo para a Produção de SBR em Emulsão Refrigerado por Termossifão**. Dissertação de Mestrado. UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 1994.

SEDDON, K. R., In: *The International George Papatheodorou Symposium: Proceedings*; BOGHOSIN, S., DRACOPOULOS, V., KONTOYANNIS, C. G.; VOYIATZIS, G. A.; Eds.; Institute of Chemical Engineering and High Temperature Chemical Processes: Patras, p.131-135, 1999.

SILVA, A. L.C. PONZETTO, E. ROSA, F. TENSÓATIVOS: CONCEITOS GERAIS E SUAS APLICAÇÕES EM TINTAS. *Artigo técnico Oxiteno S/A Indústria e Comércio*, 2003.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SULIMENKO, T., STEJSKAL, J., KRIVKA, I., PROKES, J. Conductivity of Colloidal Polyaniline Dispersions, *Eur. Polym. J.*, v. 37, p. 219-226, 2001.

TRIBET, C. GABORIAUD, R, LELIEVRE, J. Micellar polymerization of ionic surfactants studied by conductimetry. *Journal Polymer international*. p. 959-973. 1992.

VILA, J.; VARELA, L.M.; CABEZA, O. Cation and anion sizes influence in the temperature dependence of the electrical conductivity in line imidazolium based ionic liquids, *Electrochimica Acta*, v. 52, p. 7413–7417, 2007.

WAKAI, C.; OLEINIKOVA, A; OTT, M.; HERMANN, W., How Polar Are Ionic Liquids? Determination of the Static Dielectric Constant of an Imidazolium-based Ionic Liquid by Microwave Dielectric Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*, 109, p.17028-17030, 2005.

WIDEGREN, J. A., LAESECKE, A., MAGEE, J. W. The Effect of Dissolved Water on the Viscosities of Hydrophobic Room-Temperature Ionic Liquids, *Chem. Commun.*, p.1610-1612, 2005.

WARFIELD, R.W., PETREE, M.C. The Use of Electrical Resistivity in the Study of the Polymerization of Thermosetting Polymers, *J. Polym. Sci.*, v. 37(131), p. 305-308, 1959.

Apêndice

A.1 Estudo com sistema convencional (STY/V50/DTAB)

Neste item são apresentados os resultados das corridas de polimerização em emulsão utilizando o sistema STY/V50/DTAB, incluindo curvas de cinética e de propriedades importantes do látex, como o tamanho de partícula (T_p) o número de partículas (N_p), a área superficial do látex (A_s) e o teor de cobertura (θ). As figuras 20 a 24 mostram os resultados utilizando uma concentração de $2,0 \times \text{CMC}$ do DTAB.

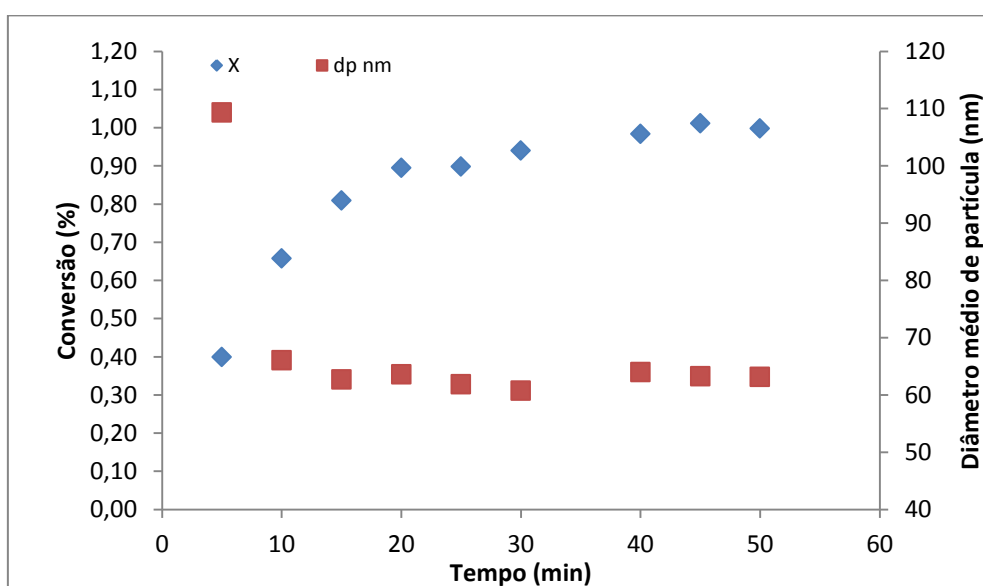


Figura 20 - Curva de conversão e Diâmetro médio das partículas em função do tempo.

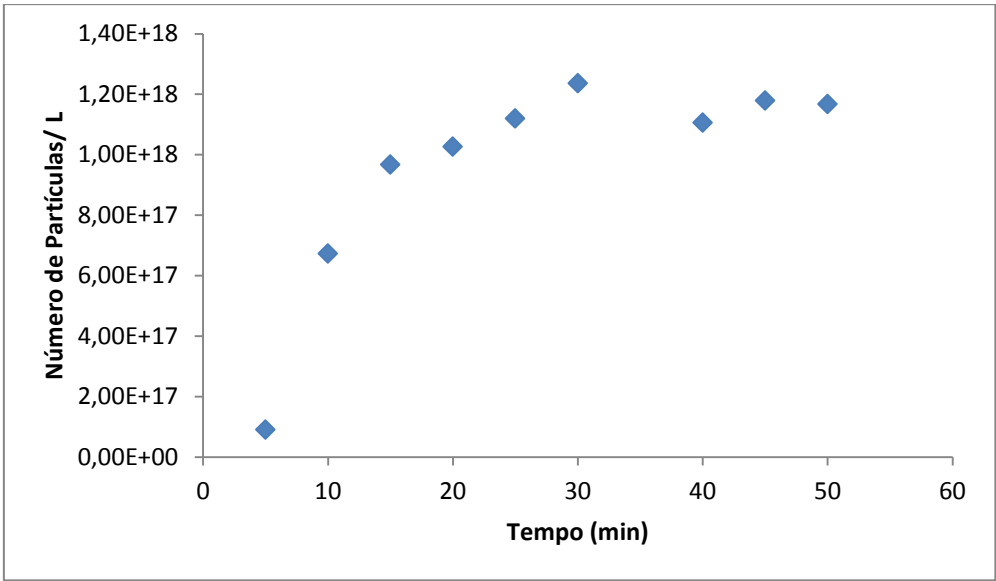


Figura 21 - Curva de N_p em função do tempo.

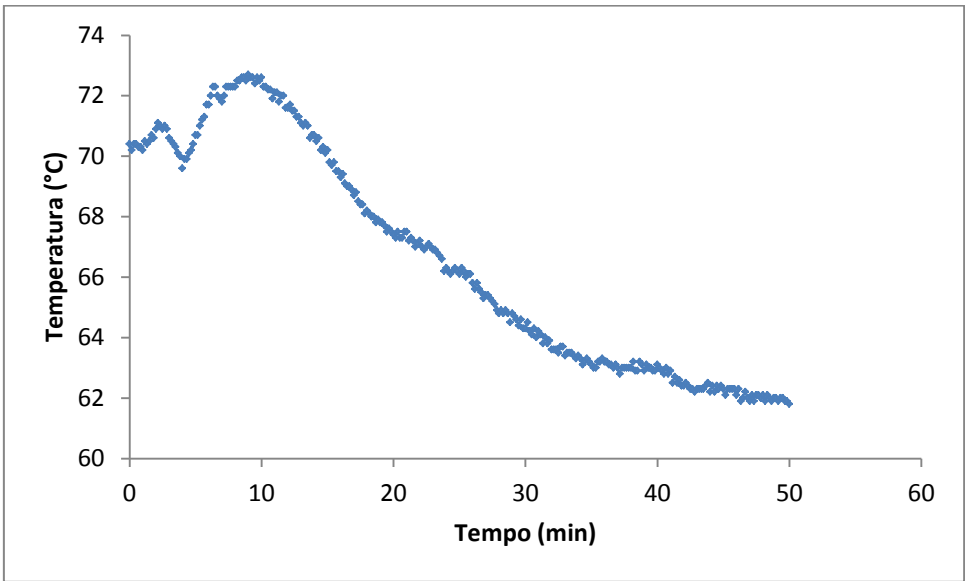


Figura 22 - Curva de Temperatura em função do tempo.

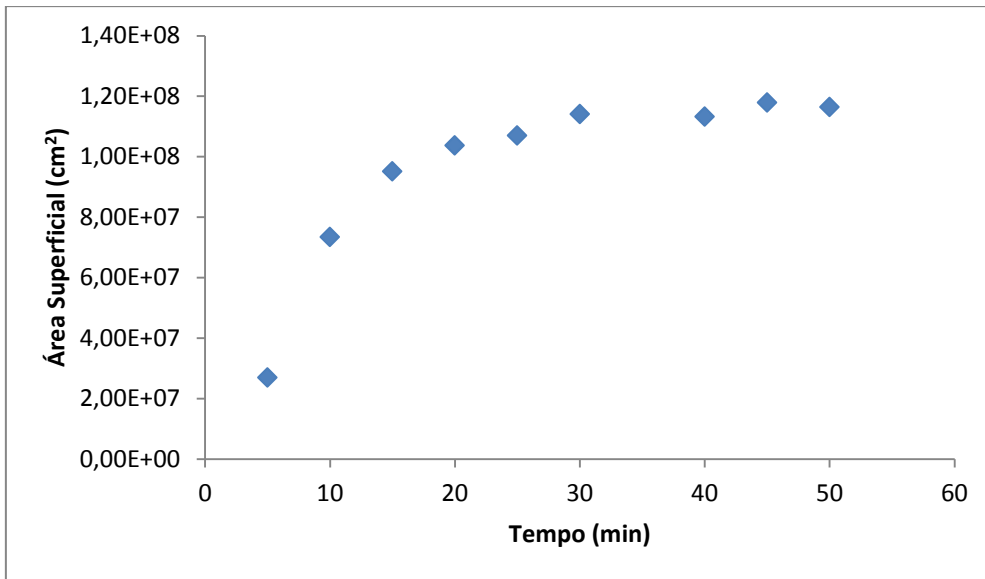


Figura 23 - Curva de As em função do tempo.

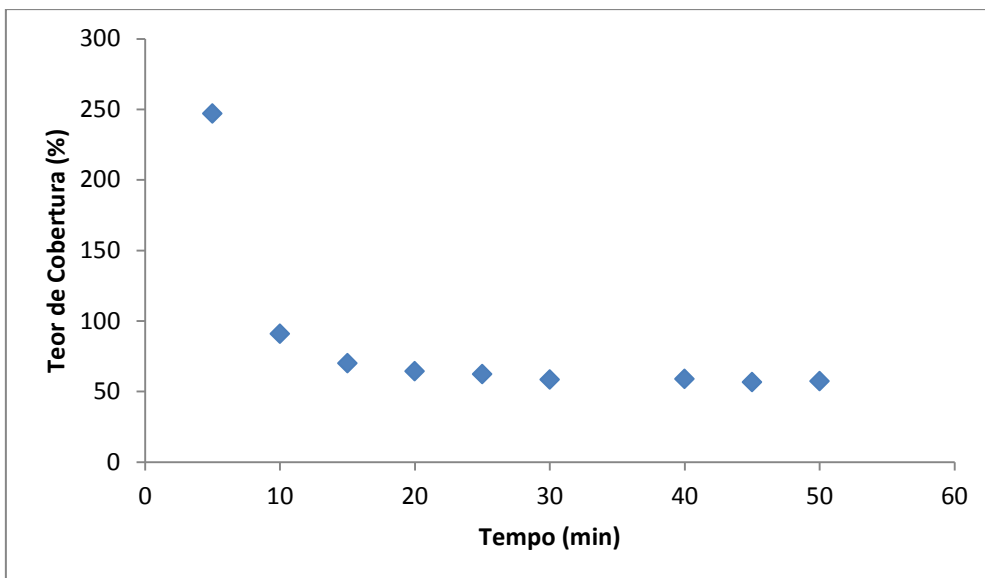


Figura 24 - Curva Teor de cobertura em função do tempo.

Abaixo apresenta-se o resultado do mesmo sistema STY/V50/DATB utilizando agora uma concentração de DTAB de 2,5 x CMC, conforme as figuras 25 a 29.

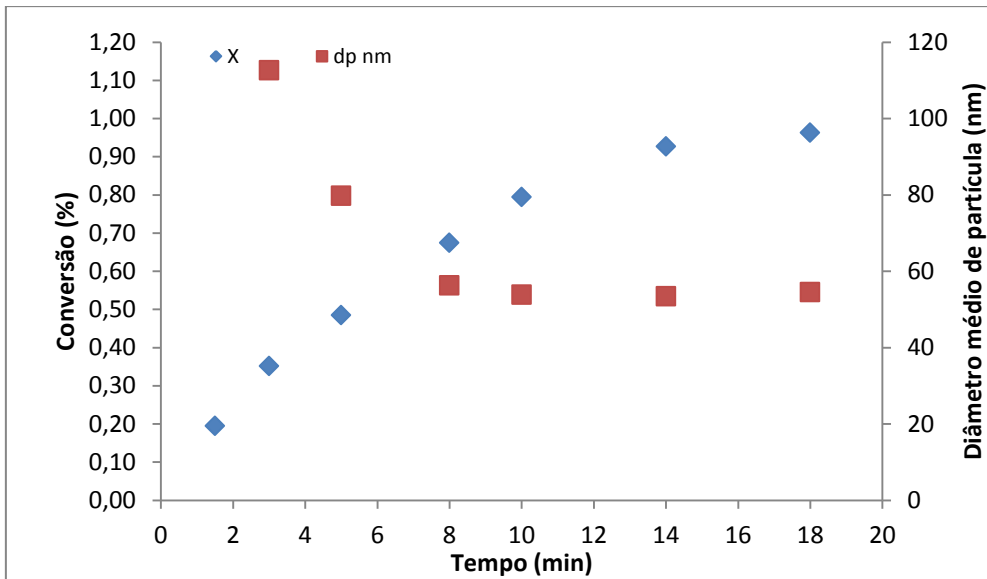


Figura 25 - Curva de Conversão e de diâmetro médio das partículas em função do tempo.

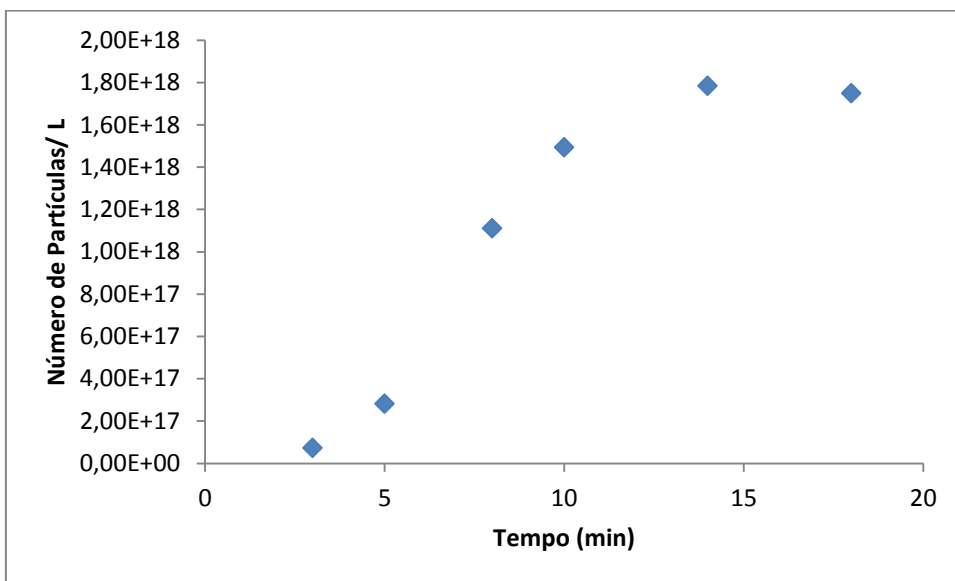


Figura 26 - Curva de N_p em função do tempo.

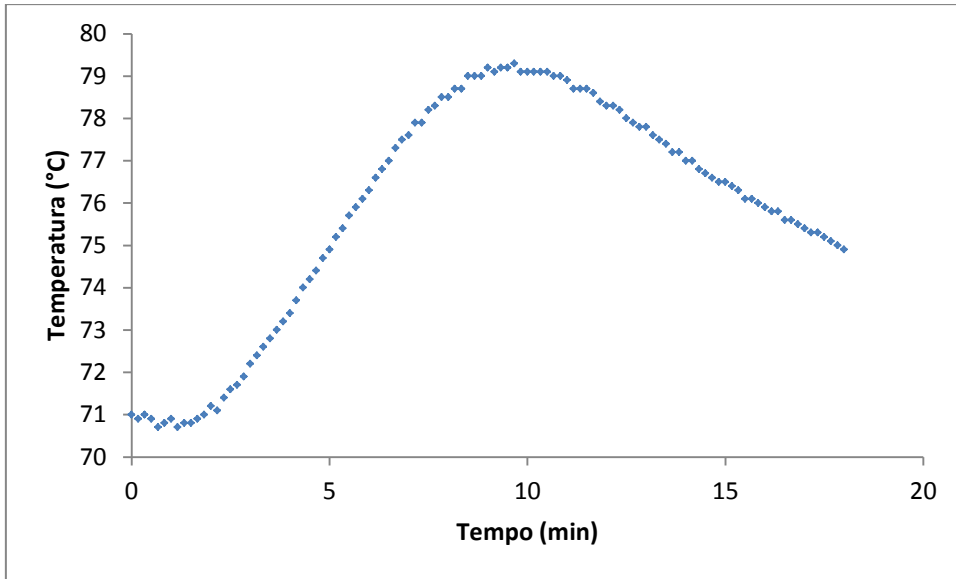


Figura 27 - Curva de Temperatura em função do tempo.

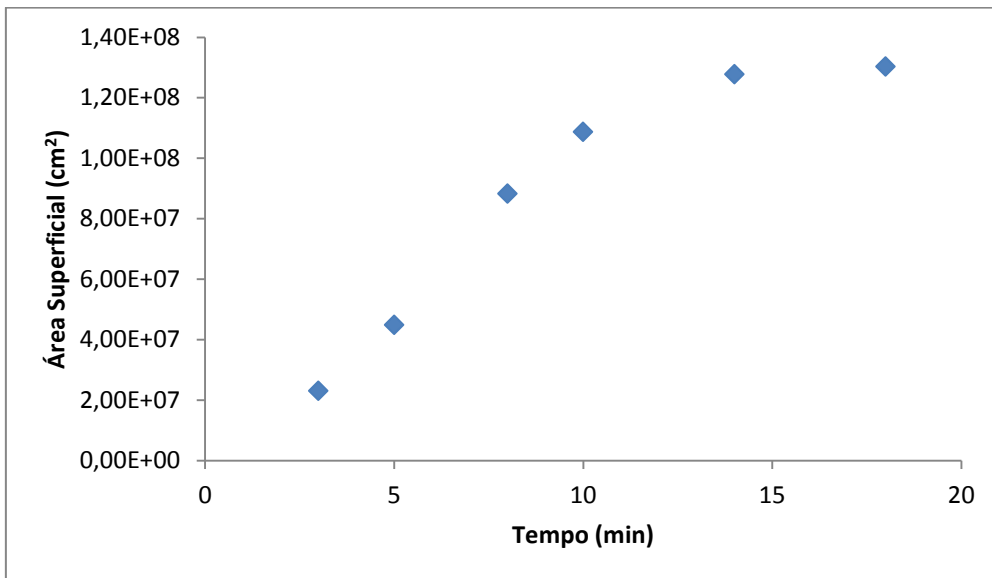


Figura 28 - Curva de As em função do tempo.

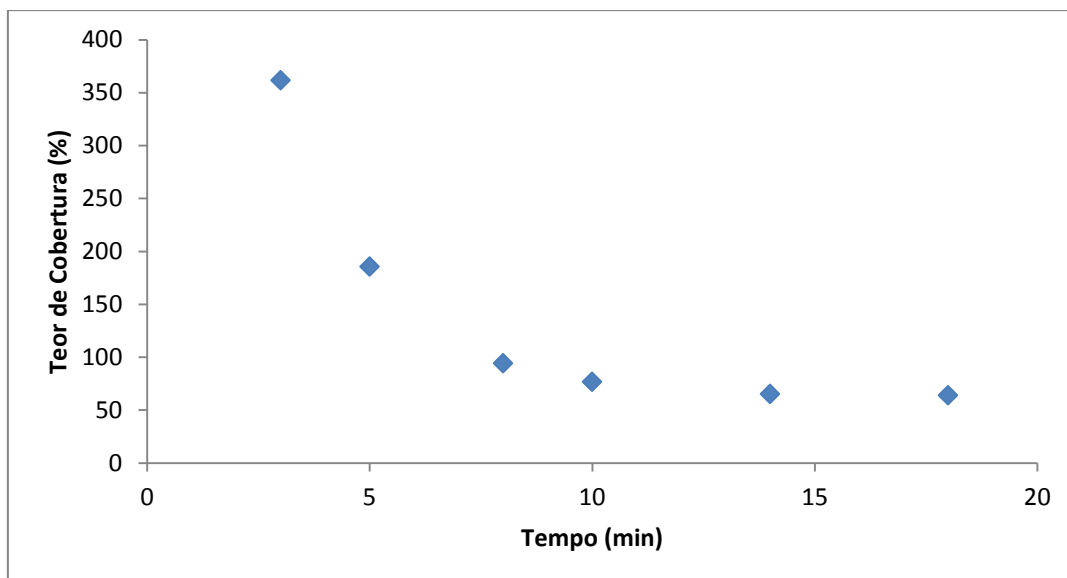


Figura 29 - Curva de Teor de cobertura em função do tempo.

Na corrida de polimerização utilizando a concentração de 2,0 e 2,5 x CMC do DTAB foi verificado que num tempo de aproximadamente 20 minutos a conversão da reação girou em torno de 90 %. Entretanto na primeira amostra da reação com 2,5 x CMC foi verificado que a conversão ainda não tinha atingido 20% e conseqüentemente os valores de DTP e θ para esta amostra eram muito altos e naturalmente para A_s e N_p muito baixos, devido a grande quantidade de monômero presente. O mesmo não aconteceu para a corrida de polimerização com a concentração de 2,0 x CMC, que na primeira amostra já possuía conversão em torno de 40%. Dessa forma, afim das curvas ficarem mais nítidas e melhores, do ponto de vista didático, foi retirado os valores referentes a primeira amostra das curvas de DTP, N_p , A_s , e θ na corrida de 2,5 x CMC.

Foi observado que o número de partículas cresce durante as reações, o que é perfeitamente coerente com a literatura uma vez que durante o intervalo I e II da reação de polimerização há nucleação de partículas, e no intervalo III há apenas crescimento e o número de partículas tende a estar estável. Da mesma forma a área superficial do látex aumenta, uma vez que aumenta o número de partículas dentro do reator e o Teor de cobertura que é o quanto de percentual de emulsificante pode cobrir a área da partícula de látex, tende a cair pelo crescimento das moléculas e conseqüentemente pelo aumento de sua área superficial.

Na DTP, foi observado que as primeiras amostras trazem uma distribuição alta e isso se deve pela presença de monômero, tendo em vista que as primeiras amostras ainda possuem uma conversão baixa, a tendência é que com o decorrer do tempo de reação a DTP abaixe em

relação à primeira amostra (que possuem moléculas de monômero) e tenha uma tendência de aumento em relação às últimas amostras.

No perfil de temperatura, sendo a reação de polimerização exotérmica, é natural que a temperatura aumente no começo da reação, onde está havendo a conversão do monômero em polímero o que acontece até o Intervalo II, e depois a temperatura abaixe pelo término das nucleações no intervalo III. Houve uma queda acentuada na temperatura como podemos observar na figura 22, essa queda se deu devido a uma queda na temperatura do banho que controlava a temperatura no reator.