



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA**



**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG-07053 – TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO CORE-SHELL EM EMULSÃO
DOS MONÔMEROS ACRILATO DE ETILA E METACRILATO DE METILA**

DANIEL DE ANTONI BASSANESI

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Marla Azário Lansarin

Porto Alegre, Novembro de 2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO EM ENHENGARIA QUÍMICA

Otimização da reação de polimerização core-shell em emulsão dos monômeros acrilato de etila e metacrilato de metila.

Daniel De Antoni Bassanesi

Trabalho de Conclusão de curso apresentado à Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para obtenção da graduação em Engenharia Química.

Orientadora:

Prof^ª. Dr^ª. Marla Azário Lansarin

Porto Alegre

Novembro 2011

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO.....	7
2REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	8
2.1Polimerização em Emulsão	8
2.1.1Síntese polimérica em emulsão	10
2.1.2Iniciadores	11
2.1.3Tensoativos.....	12
2.1.4Core-shell	12
2.2Parâmetros do processo	13
3MATERIAIS E MÉTODOS.....	15
3.1Materiais 15	
3.2.Métodos 15	
3.2.1Descrição do Experimento padrão (Grupo P).....	16
3.2.2 Descrição dos Experimentos para rastreamento do problema (Grupo R)	17
3.2.3 Descrição dos Experimentos para verificar Interação entre tensoativo não iônico com tensoativo aniônico (Grupo I)	17
3.2.4 Descrição dos Experimentos para verificar a influência da variação do tensoativo não iônico (Grupo NI)	18
3.2.5 Descrição dos Experimentos para verificar a influência do tensoativo Aniônico (Grupo TA)	19
3.2.6 Teste de Aplicação.....	20
3.2.6.1 Teste de Aplicação 1.....	20
3.2.6.2 Teste de Aplicação 2.....	21
3.2.6.2.1 Testes de adesão	23
3.2.6.2.2 Testes de flexão	24
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	25
4.1 Grupo P: Reações Padrões.....	25
4.2 Grupo R: Rastreabilidade do problema	25
4.3 Grupo I: Interação entre os tipos de tensoativos	26
4.4 Grupo NI: Variação da quantidade de tensoativo não iônico.....	27
4.5 Grupo TA: Variação da quantidade de tensoativo aniônico.....	29
4.6 Taxa das reações.....	29
4.7 Discussão dos resultados	31
4.7.1 Testes de Aplicação 1	33

4.7.2 Teste de Aplicação 2.....	33
4.7.2.1 Testes de Adesão	33
4.7.2.2 Testes de flexão	34
4.8 Análise econômica.....	35
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	37
6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	39

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração do funcionamento de uma emulsão, contendo micelas, gotas de monômeros, tensoativo, partículas de monômero e polímero e iniciadores. (FRIED, 2003)	9
Figura 2: Gráfico ilustrativo da conversão da reação x tempo (KEMMERE, 1999)	11
Figura 3: Esquema do processo de reação de Polimerização em Emulsão realizada nesse trabalho.	16
Figura 4: Aplicação de tinta na amostra de couro na Cabine de Pintura Manual.....	21
Figura 5: Foto do sistema do teste de adesão	23
Figura 6: Foto do sistema do teste de flexão	24
Figura 7: Gráfico dos experimentos do Grupo R	26
Figura 8: Gráfico dos experimentos do Grupo I.....	27
Figura 9: Gráfico dos experimentos do Grupo NI.....	28
Figura 10: Gráfico dos experimentos do Grupo TA.....	29

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Relação dos grupos de experimentos realizados.	16
Tabela 2: Faixa de trabalho de pH, sólidos totais e monômero residual.	17
Tabela 3: Pontos de interrupção da reação dos experimentos do Grupo R.	17
Tabela 4: Proporção dos tensoativos aniônicos e não iônicos usados nos experimentos do Grupo I.	18
Tabela 5: Proporções entre tensoativo aniônico (TA) e tensoativo não iônico (NI) dos experimentos do Grupo I.	18
Tabela 6: Quantidade de tensoativo não iônico variada em relação aos experimentos do Grupo P.	18
Tabela 7: Proporções entre TA e NI do Grupo NI.	19
Tabela 8: Quantidade de tensoativo Aniônico nos experimentos do Grupo TA.	19
Tabela 9: Proporções entre TA e NI do Grupo TA.	19
Tabela 10: Experimentos e seus grupos escolhidos para a realização do Teste de Aplicação 1.	20
Tabela 11: Composição da tinta usada no Teste de Aplicação 1.	21
Tabela 12: Relação dos experimentos escolhidos para a realização do Teste de Aplicação 2.	22
Tabela 13: Composição da tinta usada no Teste de Aplicação 2.	22
Tabela 14: Etapas do teste de flexão.	24
Tabela 15: Experimentos do Grupo P.	25
Tabela 16: Experimentos do Grupo I – Interação entre os tensoativos NI e TA.	26
Tabela 17: Experimentos do Grupo NI.	28
Tabela 18: Experimentos do Grupo TA.	29
Tabela 19: Tempo médio das reações de polimerização.	30
Tabela 20: Comparação entre proporções de tensoativo mantendo a massa total constante ...	31
Tabela 21: Comparação entre as massas totais de tensoativo, mantendo as proporções entre eles constantes.	32
Tabela 22: Resultados dos testes de adesão.	33
Tabela 23: Resultados dos testes de flexão com couro seco.	34
Tabela 24: Resultados dos testes de flexão com couro úmido.	34
Tabela 25: Influência nos custos de produção para cada Grupo de experimentos.	35

1. INTRODUÇÃO

O presente trabalho foi desenvolvido em uma indústria química fornecedora de insumos químicos para a cadeia coureiro-calçadista. O produto escolhido para o desenvolvimento deste trabalho foi um polímero acrílico. Ele é usado como um componente de tintas acrílicas para aplicação no processo de acabamento do couro, dando resistência, brilho e impermeabilidade ao material (HELMYATI, et al, 2009).EMIL BUDIANTO; NITRI ARINDA, 2009). Esse polímero é proveniente de uma reação de polimerização em emulsão usando a técnica *core-shell* com o monômero acrilato de etila como *core* e o monômero metacrilato de metila como *shell*. É líquido, de cor esbranquiçada e não viscoso. Durante o processo, formam-se resíduos sólidos que se incrustam nas paredes do reator e nos impelidores. Após a descarga do produto, operadores industriais precisam entrar no reator com equipamentos especiais para limpá-lo, acarretando aumento nos custos de mão-de-obra e de produção. Além disso, o resíduo deve ser separado e descartado corretamente e existem custos para efetuar o descarte, já que o produto é contaminado com produtos tóxicos.

O objetivo desse trabalho foi a eliminação ou a redução de resíduos sólidos gerados na produção do produto, obtido através de reações de polimerização em emulsão, mantendo-se as características finais do produto. Nesse sentido, foram realizados cinco tipos de experimentos. O primeiro chamado Rastreabilidade do Ponto Crítico visou identificar o ponto do processo responsável pela maior geração de resíduos. O segundo grupo de experimentos chamado Grupo P foi realizado de modo idêntico ao processo da planta industrial, para se obter a quantidade padrão de resíduos. O terceiro chamado Grupo I, teve por finalidade o estudo da interação entre o tensoativo não iônico (NI) e tensoativo aniônico (TA), mantendo a massa total de tensoativo constante. O quarto grupo de experimentos chamado Grupo NI estudou a influência da variação da quantidade de tensoativo NI, mantendo a quantidade de tensoativo TA constante e, por fim, o quinto grupo de experimentos chamado Grupo TA estudou a influência da variação da quantidade de tensoativo TA, mantendo a quantidade de tensoativo NI constante.

As resinas acrílicas produzidas no laboratório foram aplicadas em amostras de couro lixado e integral (não lixado) e submetidas a testes físicos. Foram feitos testes de flexibilidade com amostra seca e úmida, testes de adesão e testes visuais. Estas amostras de couro foram comparadas com o resultado de uma amostra padrão produzida na planta industrial. Nesse trabalho também se estudou o impacto nos custos do produto final.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Existem diferentes tipos de polimerização. A Polimerização Bulk é a técnica de polimerização mais simples e é a que gera polímeros de maior pureza. Usa somente o monômero iniciador e, em alguns momentos, usa o agente de transferência de cadeia para controlar o peso molecular. Tem como vantagens o alto rendimento por volume de reator e a fácil recuperação do polímero. Tem como limitações a dificuldade em remover traços de monômero residual e tem dificuldades na dissipação de calor durante a reação. Reações de polimerização com radicais livres são muito exotérmicas e, juntamente com a baixa transferência de calor através de materiais poliméricos, dificultam a dissipação do calor. (FRIED, 2003)

Polimerização em Solução é uma técnica que possui dificuldade em dissipar calor durante a reação de polimerização. Esta dificuldade pode ser diminuída através da condução da reação em solventes orgânicos ou em água. Deve-se escolher solventes nos quais o monômero e os iniciadores sejam solúveis nele e o monômero tenha boas características para promover o crescimento da cadeia polimérica quando está diluído nesse solvente. Muitos outros fatores podem influenciar na escolha do solvente como custo e condições de operação da reação (JOEL R. FRIED, 2003). Essa técnica tem como desvantagem o baixo rendimento por volume de reator e a necessidade de uma etapa de separação e recuperação do solvente ao final da reação (FRIED, 2003).

No caso da Polimerização em Suspensão, um reator em batelada com agitação é carregado com água, monômero não solúvel em água e iniciador. O iniciador é solúvel na fase orgânica. Em alguns momentos, agente de transferência de cadeia pode ser usado. Gotas de monômero com iniciador são formadas e a coalescência dessas gotas são evitadas adicionando um protetor de colóide e mantendo o meio reacional sob agitação. Ao final da reação, o polímero é filtrado e lavado (FRIED, 2003).

A seguir será descrita mais detalhadamente a técnica de polimerização em emulsão, objeto deste trabalho.

2.1 Polimerização em Emulsão

Segundo ODIAN (1991), A Polimerização em Emulsão se desenvolveu durante a Segunda Guerra Mundial para produzir borrachas sintéticas. Esse foi o início da indústria de borracha sintética nos Estados Unidos. Essa técnica é usada nos processos comerciais de polimerização de acetato de vinila, várias copolimerizações de acrilatos, e copolimerizações de butadieno com estireno e acrilonitrila. As informações a seguir foram obtidas no trabalho do autor supracitado.

Uma típica reação de polimerização em emulsão é composta por água, como meio dispersor, monômeros, tensoativos e iniciadores solúveis em água. A razão entre água e monômero normalmente é de 30/70 até 40/60 (em massa). A ação do tensoativo ocorre em função de suas moléculas possuírem segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos. Outros componentes podem ser usados como agentes de transferência de cadeia que controlam o peso molecular do polímero.

Quando a concentração de tensoativo excede a Concentração Micelar Crítica (CMC), as moléculas em excesso se agregarão e formarão pequenos aglomerados coloidais, chamados de micelas. A transformação de uma solução para o estado coloidal, quando a concentração de tensoativo excede a CMC, ocorre para minimizar a energia livre da solução que é acompanhada pela diminuição da tensão superficial da solução. O número de micelas e o tamanho delas dependem da quantidade de tensoativo usado. Grande quantidade de tensoativo acarreta em um grande número de pequenas partículas.

Os monômeros são pouco solúveis em água, portanto quando eles são adicionados ao meio reacional uma fração muito pequena se solubiliza em água. Uma quantidade maior entra nas micelas, inchando-as. Porém, a maior porção de monômeros (>95%), é dispersa como gotas de monômero que são estabilizadas por moléculas de tensoativo adsorvidas em suas superfícies. Enquanto que o tamanho das micelas é de 2-10 nm, o tamanho das gotas é de $10^3 - 10^4$ nm e, conseqüentemente, a concentração de micelas é de $10^{17}-10^{18}$ por mL e a das gotas é de $10^{10}-10^{11}$ por mL. Essa diferença ocorre devido à maior área superficial total das micelas em comparação as gotas de monômero. Observe a Figura 1.

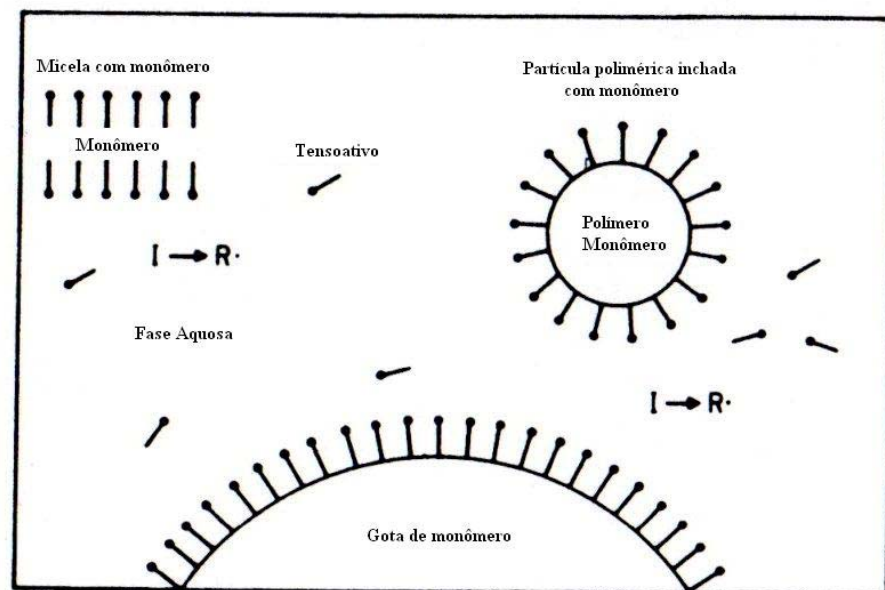


Figura 1: Ilustração do funcionamento de uma emulsão, contendo micelas, gotas de monômeros, tensoativo, partículas de monômero e polímero e iniciadores. (FRIED, 2003)

A polimerização em Emulsão tem várias vantagens. O estado físico do sistema em emulsão permite um fácil controle do processo. Problemas de viscosidade e problemas térmicos são muito menos significantes do que em Polimerização Bulk e o produto pode frequentemente ser usado sem precisar de separação do meio reacional (água).

2.1.1 Síntese polimérica em emulsão

A Figura 2 mostra o tempo de conversão de uma típica Polimerização em Emulsão. Segundo KEMMERE, 1999, enquanto a reação ocorre, diferentes questões são relevantes. No início da reação, a emulsificação e a nucleação governam o processo. As gotas de monômero precisam ser pequenas o suficiente para não promover resistência ao transporte de monômero das gotas para fase aquosa. A fase aquosa funciona como meio de transporte do monômero até as partículas que estão crescendo. Uma emulsificação insuficiente afeta a fase de nucleação e, com isso, afeta o processo de polimerização. A insuficiente emulsificação afeta fortemente as propriedades do produto final em termos de conversão e distribuição do tamanho das partículas. As informações a seguir foram obtidas no trabalho supracitado

Durante a etapa do crescimento das partículas, a estabilidade coloidal é importante. Se a estabilidade coloidal é baixa, a coagulação das partículas irá acontecer podendo resultar em um produto fora de especificação, gerando problemas de operação durante a reação e gerando resíduos sólidos..

Nos últimos estágios da Polimerização em Emulsão, a reologia, o fluxo e a transferência de calor são importantes, especialmente para reações que resultam em alto teor de sólidos. Para reações em emulsão com altos teores de sólidos, a viscosidade aparente da mistura cresce significativamente com a conversão da reação. Por isso, nesse caso, a configuração do reator e as condições reacionais são cruciais para o tempo de conversão.

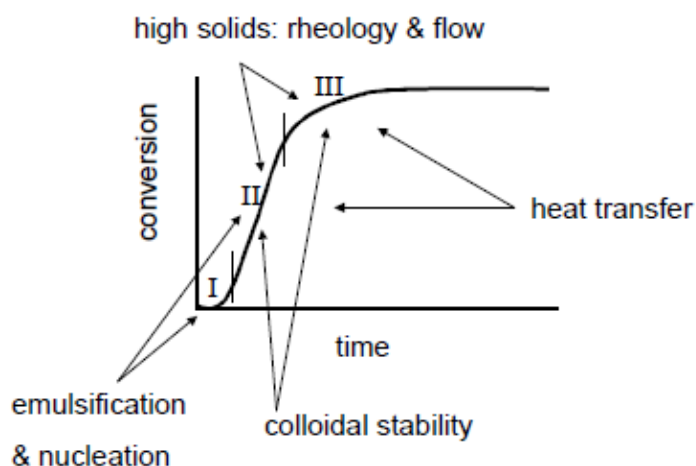


Figura 2: Gráfico ilustrativo da conversão da reação x tempo (KEMMERE, 1999)

Reações de Polimerização em Emulsão feitas em batelada podem ser separadas em três etapas distintas: Formação de partículas (I), polimerização com gotas de monômeros (II) e polimerização sem gotas de monômeros (III) (HARKINS, 1947; SMITH & EWART, 1948 citados por KEMMERE., 1999).

A formação de partículas é controlada pela nucleação micelar. Quando o iniciador, que nesse caso é solúvel em água, é adicionado ao meio reacional, irá ocorrer decomposição térmica. O iniciador formará radicais livres. A reação iniciará na fase aquosa pela reação do monômero com os radicais livres. Após algumas propagações na fase aquosa, o oligômero radicalar entra nas micelas inchadas com monômeros e, então, a partícula é formada. Nessa partícula, a cadeia polimérica começa a crescer. Ao final da etapa I, todas as micelas desapareceram e a nucleação das partículas termina. Os tensoativos inicialmente presentes nas micelas viram parte das partículas de polímero ou são adsorvidos na superfície das partículas, gerando estabilidade coloidal (KEMMERE, 1999).

Durante a etapa II, a polimerização continua ocorrendo dentro das partículas. As gotas de monômero fornecem monômero para as partículas em crescimento. Não ocorre formação de novas partículas, permanecendo constante o número de partículas. A etapa III inicia quando as gotas de monômero são esgotadas. Nessa etapa, a velocidade de reação declina devido ao decréscimo da concentração de monômero dentro das partículas (KEMMERE, 1999).

2.1.2 Iniciadores

Neste item são descritos os iniciadores usados em reações de Polimerização em Emulsão segundo ODIAN, 1991. Os iniciadores usados, persulfato de potássio e persulfato de amônia, são solúveis em água. Iniciadores com solubilidade parcial também estão sendo usados. O sistema redox como

persulfatos com o íon ferro são comumente usados. A vantagem dos sistemas redox é que a iniciação da polimerização inicia-se em temperaturas abaixo de 50°C.

2.1.3 Tensoativos

Tensoativos aniônicos são os mais usados em Polimerização em Emulsão (BLACKLEY, 1975; GARDON, 1977 citados por ODIAN, 1991). Isso inclui sabões de ácidos graxos, sulfatos e sulfonatos. Os sulfatos e sulfonatos são usados em reações com pH de acidez média onde os sabões de ácidos graxos são instáveis (ODIAN, 1991).

Em alguns momentos, tensoativos não iônicos são usados em conjunto com tensoativos aniônicos para melhorar a estabilidade dos polímeros ou para ajudar no controle do tamanho de partícula e a distribuição do tamanho das partículas. A presença do tensoativo não iônico promove um segundo tipo de estabilização coloidal. Enquanto o aniônico promove a estabilidade eletrostática, o não iônico promove o impedimento estérico através das forças de Van der Waals entre as partículas poliméricas. Os tensoativos não iônicos também são usados quando o produto final necessita sofrer uma intensa mudança de pH. Tensoativos catiônicos são pouco usados porque são ineficientes na ação de emulsificação e são mais caros que os aniônicos. (ODIAN, GEORGE G., 1991)

2.1.4 Core-shell

Core-shell refere-se a um sistema onde uma partícula de polímero forma o centro (*core*) e outro polímero faz a cobertura desta primeira partícula (*shell*). Core-shell latexes são feitos, normalmente, em dois estágios consecutivos de uma reação de Polimerização em Emulsão. Pode-se, também, conduzir essa reação em mais estágios, formando partículas com diversas camadas de *shell*. (UTRACKI POR, 2002)

A morfologia das partículas é controlada por fatores termodinâmicos e cinéticos. Os parâmetros que afetam a termodinâmica do sistema incluem a polaridade da superfície das partículas e o tamanho da partícula core. Os parâmetros que afetam a cinética inclui a maneira como o monômero é adicionado (UTRACKI, 2002).

As propriedades físicas e mecânicas do produto final podem variar conforme a morfologia das partículas. As propriedades do produto também dependem de quais monômeros são selecionados. Esta variabilidade nas propriedades do produto resultam numa faixa de aplicação bastante grande (UTRACKI, 2002).

2.2 Parâmetros do processo

As variáveis escolhidas para a realização dos experimentos foram a quantidade de tensoativo aniônico e não iônico e a relação entre eles. Trabalhando com elas, buscou-se avaliar a variação da estabilidade das partículas de polímero (produto final) e das micelas contendo o monômero durante a reação de polimerização através do mecanismo de nucleação (DE OLIVEIRA et al, 2009). No processo do produto escolhido usam-se os dois tipos de tensoativos devido à brusca correção de pH feita ao final do processo. Essa correção neutraliza parte do tensoativo aniônico, mostrando a importância do uso do tensoativo não iônico.

Existem duas maneiras de estabilização que contribuem para evitar a formação de resíduos sólidos. Uma, é a estabilidade por repulsão eletrostática que provém do uso de tensoativos aniônicos. Eles geram uma camada eletricamente carregada ao redor das partículas promovendo a repulsão eletrostática com as partículas vizinhas. A segunda estabilização é por estabilidade estérica que usa tensoativos não iônicos com cadeias moleculares longas. Eles possuem uma parte hidrofílica e outra hidrofóbica. Tensoativos não iônicos com cadeias maiores tendem a ter melhor estabilidade, pois promovem um impedimento estérico maior (DE OLIVEIRA et al, 2009).

A concentração de tensoativos afeta a formação das micelas. Aumentando a concentração deles, mais micelas irão se formar, fazendo com que a reação ocorra preferencialmente dentro delas, aumentando a conversão da reação. Quando a concentração de tensoativos é baixa, uma quantidade maior de sedimento de resíduos é observada, devido à diminuição da conversão da reação (HEKMIYATI, BUDIANTO e ARINDA, 2009).

A concentração dos iniciadores também influencia na conversão da reação. Com o aumento de suas concentrações, a taxa da reação será mais rápida devido ao aumento da concentração de radicais livres no meio reacional (HEKMIYATI, BUDIANTO e ARINDA, 2009).

O tamanho das partículas de polímeros também é um parâmetro a ser avaliado. O diâmetro está diretamente ligado com a concentração de tensoativos. Como foi comentado anteriormente, uma concentração maior deles irá acarretar numa maior quantidade de micelas com diâmetros menores, o que acaba gerando partículas com tamanhos menores (HEKMIYATI, BUDIANTO e ARINDA, 2009).

A concentração de iniciadores também influencia no diâmetro das partículas. Com um aumento da concentração, maior será o diâmetro. Isso ocorre porque aumentando a concentração, maior será o número de radicais livres no meio reacional, maior será o número de colisões entre os radicais e os

oligômeros e, portanto, a fase de propagação será estendida. Isso acarreta em um aumento na cadeia molecular, acarretando em um aumento do tamanho do diâmetro das partículas poliméricas (HEKMIYATI, BUDIANTO e ARINDA, 2009).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os métodos empregados para a realização dos experimentos. Também serão apresentados os equipamentos e os acessórios.

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Qualidade e Desenvolvimento da empresa..

3.1 Materiais

Foram empregados os mesmos materiais utilizados na planta industrial, os quais foram utilizados da maneira como foram recebidos do fornecedor.

Os ensaios foram conduzidos em dois reatores de vidro de 1,5 litros, providos de um agitador mecânico. Em cada reator, havia dois termopares, sendo a temperatura controlada através de um banho termostático. Além destes, foram empregados materiais comuns de laboratório, tais como um balão volumétrico de 100ml, pipeta de 2ml, beakers e pipetas de plástico descartáveis.

Cabe salientar que uma tabela contendo os reagentes e seus fornecedores foi removida deste relatório para respeitar contrato envolvendo sigilo industrial. Pelo mesmo motivo, as quantidades usadas nos experimentos foram substituídas por letras.

3.2 .Métodos

A reação de polimerização, que é conduzida na planta industrial em um reator de 12m³, foi reproduzida em escala de laboratório. Diversas variáveis foram mantidas idênticas as da planta industrial (temperatura, agitação e tempos de adição) e as proporções entre as escalas foram obedecidas.

Foram feitos 61 experimentos no laboratório. Cada um deles foi nominada com um número (de 1 a 61). Algumas reações foram descartadas devido à contaminação, descontrole de reação e outros fatores. Desconsiderando os descartes, 44 experimentos foram considerados nesse trabalho. Eles foram divididos em cinco grupos de experimentos distintos. O primeiro grupo foi realizado igualmente ao processo utilizado na planta industrial para se obter a quantidade média de resíduos sólidos, sendo este grupo chamado de padrão (Grupo P). O segundo grupo foi feito para rastrear o momento do processo em que o resíduo se formava e precipitava (Grupo R). No terceiro (Grupo I), estudou-se a interação entre os dois tipos de tensoativos presentes no processo (aniônico e não iônico). No quarto grupo estudou-se a influência da variação da quantidade de tensoativo não iônico (Grupo NI) e, por fim, no quinto, estudou-se a variação da quantidade de tensoativo aniônico (Grupo TA). Tais grupos de experimentos estão reunidos na Tabela 1.

Os experimentos foram divididos em pontos e os pontos foram divididos em grupos de experimentos. Cada grupo é constituído por 3 pontos mais o ponto referente ao padrão, totalizando 4 pontos em cada grupo de experimentos. A Tabela 1 mostra os grupos de experimentos com seus respectivos pontos.

Tabela 1: Relação dos grupos de experimentos realizados.

<i>Grupo</i>	<i>Tipo de Experimento</i>	<i>Número de experimentos realizados</i>	<i>Pontos de cada Grupo de experimento</i>
P	Reação Padrão	5	-
R	Rastreamento do Problema	6	1,2 e 3
I	Interação entre tensoativos	11	A,B e C
NI	Influência do tensoativo não iônico	11	D,E e F
TA	Influência do tensoativo aniônico	11	G,H e I

3.2.1 Descrição do Experimento padrão (Grupo P)

Como mostra a Figura 3, o experimento pode ser dividido em seis partes. No primeiro momento, eram adicionados ao reator os tensoativos, água deionizada e o monômero acrilato de etila. No segundo momento, os iniciadores eram adicionados e dava-se início à Primeira Reação. No terceiro momento, mais monômero era adicionado e, no quarto momento, adicionava-se mais iniciador dando início à Segunda Reação. No quinto momento, o segundo tipo de monômero era adicionado, iniciando a Terceira Reação. Por fim, no sexto momento, aditivos eram adicionados.

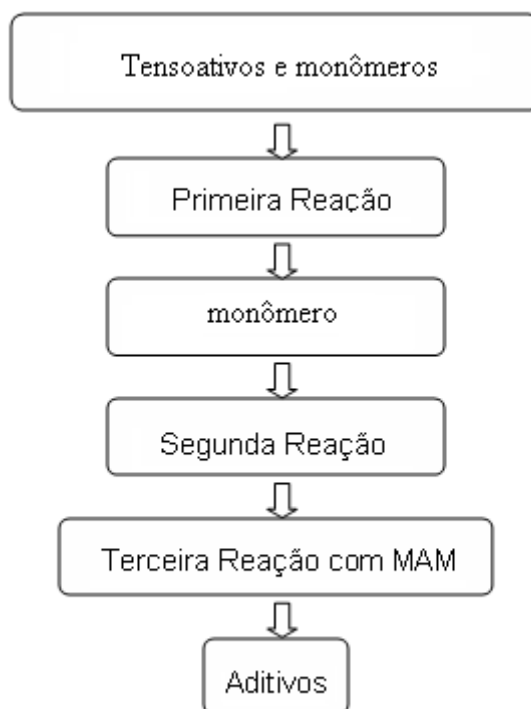


Figura 3: Esquema do processo de reação de Polimerização em Emulsão realizada nesse trabalho.

Terminado o processo, desligava-se a agitação e desmontava-se o sistema reacional. Os termopares eram retirados dos reatores e os resíduos sólidos grudados neles eram raspados para dentro de um béquer que continha água. O agitador também era retirado e os resíduos grudados nele também eram raspados para dentro do mesmo béquer. Após, a água contendo os resíduos era filtrada. O produto também era filtrado e retirado do reator, pesado e a massa total era registrada. Duas amostras eram preparadas. Uma era guardada para fazer testes futuros de aplicação e a segunda era mandada para o laboratório de qualidade onde eram medidos o pH, sólidos totais e monômeros residuais. Esses parâmetros têm como especificação os valores mostrados na Tabela 2. Os resíduos grudados nas paredes do reator eram raspados e eram adicionados aos resíduos filtrados anteriormente. Os resíduos eram colocados dentro de um vidro de Petry e mantidos por 24 horas dentro de uma estufa que operava na faixa de temperatura entre 30 e 45°C. Após, verificava-se a quantidade de resíduos sólidos por pesagem.

Tabela 2: Faixa de trabalho de pH, sólidos totais e monômero residual.

	Mínimo	Máximo
pH	7	9
Sólidos Totais (%)	34	36
Monômero residual (%)	0	0,1

3.2.2 Descrição dos Experimentos para rastreamento do problema (Grupo R)

Precisou-se rastrear o ponto crítico da reação, o ponto responsável pela geração dos resíduos sólidos. Os experimentos consistiram na interrupção da reação em pontos pré-determinados e na observação da quantidade de resíduos gerados.

As interrupções foram feitas ao final da Primeira Reação, ao final da Segunda Reação, ao final da Terceira Reação e após a adição dos aditivos, que é o produto final. Todos os experimentos foram feitos em duplicata, como mostra a Tabela 3.

Tabela 3: Pontos de interrupção da reação dos experimentos do Grupo R.

Reações	Pontos de interrupção da reação			
1	Reação 1	-	-	-
2	Reação 1	Reação 2	-	-
3	Reação 1	Reação 2	Reação 3	-
Padrão (Grupo P)	Reação 1	Reação 2	Reação 3	Aditivos

3.2.3 Descrição dos Experimentos para verificar Interação entre tensoativo não iônico com tensoativo aniônico (Grupo I)

Ambos tensoativos são importantes para a reação de polimerização em emulsão. O aniônico fornece estabilidade durante a reação e o não iônico fornece estabilidade após as reações. Nesse experimento, variou-se a fração mássica mantendo a massa total de tensoativo constante como mostra a Tabela 4. Para todos os experimentos foram feitos quatro reações iguais.

Tabela 4: Proporção dos tensoativos aniônicos e não iônicos usados nos experimentos do Grupo I.

<i>Experimentos</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>Grupo P</i>	<i>C</i>
Aniônico (%)	0	31,3	68,7	100
Não iônico (%)	100	68,7	31,3	0

A Tabela 5 mostra as quantidades de TA e NI usadas, juntamente com suas proporções e o percentual da soma dos tensoativos usados em relação à massa total final.

Tabela 5: Proporções entre tensoativo aniônico (TA) e tensoativo não iônico (NI) dos experimentos do Grupo I

<i>Pontos</i>	<i>TA(g)</i>	<i>NI(g)</i>	<i>Massa total de tensoativo (g)</i>	<i>Proporção (TA:NI)</i>
A	0	x	x	0:1
B	0,31x	0,69x	x	0,45:1
Grupo P	0,69x	0,31x	x	2,2:1
C	x	0	x	1:0

3.2.4 Descrição dos Experimentos para verificar a influência da variação do tensoativo não iônico (Grupo NI)

O tensoativo não iônico tem como função gerar estabilidade à emulsão devido ao impedimento espacial. Sua cadeia molecular é longa com uma parte hidrofílica, que fica voltada em direção à água, e outra parte hidrofóbica, que fica voltada para a micela. O conjunto de moléculas do tensoativo, que forma as micelas, impede a aproximação das micelas uma das outras devido ao impedimento espacial, impedindo, assim, a coagulação das micelas.

Nesse experimento, variou-se a quantidade de tensoativo não iônico para estudar a influência desse impedimento. A quantidade de tensoativo aniônico foi mantida constante e igual à quantidade usada nas reações do Grupo P, como mostra a Tabela 6.

Tabela 6: Quantidade de tensoativo não iônico variada em relação aos experimentos do Grupo P.

<i>Experimentos</i>	<i>D</i>	<i>Grupo P</i>	<i>E</i>	<i>F</i>
Tensoativo Não Iônico	a/2	a	3a/2	2a
Tensoativo Aniônico	b	b	b	b

A Tabela 7 mostra as quantidades de tensoativos aniônicos e não iônicos usadas, juntamente com suas proporções e o percentual da soma dos tensoativos usados em relação à massa total final. Observa-se que a massa total de tensoativo aumentou na medida em que a massa de tensoativo NI também aumentou.

Tabela 7: Proporções entre TA e NI do Grupo NI

<i>Pontos</i>	<i>TA(g)</i>	<i>NI(g)</i>	<i>Proporção (TA:NI)</i>
D	b	a/2	4,4:1
Grupo P	b	a	2,2:1
E	b	3a/2	1,5:1
F	b	2a	1,1:1

3.2.5 Descrição dos Experimentos para verificar a influência do tensoativo Aniônico (Grupo TA)

O tensoativo aniônico tem como função fornecer estabilidade eletrônica aos colóides, às micelas contendo monômeros durante as reações de polimerização. Nesse experimento, variou-se a quantidade dos tensoativos aniônicos (são usados dois tipos). A proporção entre eles foi mantida constante (33,3% do primeiro e 66,6% do segundo). A quantidade de tensoativo não iônico foi mantida constante e igual à quantidade usada na reação padrão (Tabela 8).

Tabela 8: Quantidade de tensoativo Aniônico nos experimentos do Grupo TA

<i>Experimentos</i>	<i>G</i>	<i>Grupo P</i>	<i>H</i>	<i>I</i>
Tensoativo Não Iônico (%)	a	a	a	a
Tensoativo Aniônico (%)	b/2	b	3b/2	2b

A Tabela 9 mostra as quantidades de tensoativos aniônicos e não iônicos usadas, juntamente com suas proporções e o percentual da soma dos tensoativos usados em relação à massa total final. Observa-se que a massa total de tensoativo aumentou na medida em que a massa de tensoativo TA também aumentou.

Tabela 9: Proporções entre TA e NI do Grupo TA

<i>Pontos</i>	<i>TA(g)</i>	<i>NI(g)</i>	<i>Proporção (TA:NI)</i>
G	b/2	a	1,1:1
Grupo P	b	a	2,2:1
H	3b/2	a	3,3:1
I	2b	a	4,4:1

3.2.6 Teste de Aplicação

Neste item será descrita a metodologia dos testes de aplicação realizados. Foram selecionadas algumas resinas que obtiveram bons resultados, em relação à quantidade de resíduos gerados, para a realização desses testes. Uma resina recém produzida na planta industrial (ALMOX J040) e outra resina utilizada no laboratório de desenvolvimento (Padrão CDTC) foram utilizadas como resina padrão para fazer-se uma comparação com a resina padrão produzida em escala laboratorial.

3.2.6.1 Teste de Aplicação 1

Para a realização deste teste foram escolhidos dois experimentos para cada ponto escolhido para diminuir a probabilidade de erro experimental. Para o Grupo NI foram escolhidos dois pontos (E e F) para verificar se o aumento na quantidade de tensoativo NI influenciaria na aplicação ao couro. Para o Grupo TA foi escolhido o ponto G para verificar se a diminuição da quantidade de TA influenciaria na aplicação ao couro. Para o Grupo I foi escolhido o ponto B para verificar se a mudança da proporção dos tensoativos influenciaria na aplicação ao couro. Também foram escolhidos dois experimentos do Grupo P para fazer-se uma comparação com a resina padrão de bancada utilizada no laboratório de qualidade da empresa.

Para iniciar os testes de aplicação, as emulsões mostradas na Tabela 10 foram misturadas com os produtos Fosco AS, Filler BL, Roda Cor Ocre e Roda Visk. Esses produtos são componentes de uma tinta acrílica que foi escolhida para a realização dos testes de aplicação. Eles foram adicionados nas proporções mostradas na Tabela 11. A resina acrílica é a base da tinta acrílica usada nos testes de aplicação.

Tabela 10: Experimentos e seus grupos escolhidos para a realização do Teste de Aplicação 1.

Experimentos		Grupos
10	Padrão	Grupo P
12	Padrão	
26	E	
29		Grupo NI
31	F	
32		
34	G	Grupo TA
37		
54	B	Grupo I
56		
Padrão 1	-	Padrão CDTC
Padrão 2	-	ALMOX J040

Tabela 11: Composição da tinta usada no Teste de Aplicação 1.

<i>Produtos</i>	<i>Quantidade (% em massa)</i>
FOSCO AS	10
FILLER BL	16
OCRE	16
Resina	52
RODA VISK	6

A tinta foi aplicada em dois tipos de couro curtidos e recurtidos diferentes. O primeiro era lixado e segundo não (chamado de Integral). A aplicação foi feita através do equipamento Cabine de Pintura Manual (Gemata do Brasil), que pode ser visto na Figura 4.



Figura 4: Aplicação de tinta na amostra de couro na Cabine de Pintura Manual

No couro lixado, foram aplicadas duas camadas de tinta. A primeira de 14g/ft^2 e a segunda de 5g/ft^2 . Já no couro integral, também foram aplicadas duas camadas, mas uma de 7g/ft^2 e outra de 5g/ft^2 . Na primeira camada do couro lixado foi aplicada uma quantidade maior de tinta porque ele absorve mais produto do que o integral.

As amostras de couro pintadas passaram pelo Túnel de Secagem (Gemata do Brasil) para retirar a umidade, com duração de 2 minutos e a temperatura era de 120°C . Após, as amostras passaram pela Prensa Rotativa (Roto Press) onde foi aplicada uma estampa nas amostras.

Um especialista da empresa analisou visualmente as amostras estampadas. Seus critérios de avaliação foram pegajosidade, cobertura e nivelamento.

3.2.6.2 Teste de Aplicação 2

Devido ao longo tempo que esse teste necessita, as amostras foram reduzidas às essenciais, mostradas na Tabela 12. A resina Padrão CDTC é uma amostra de uma resina que foi produzida na planta industrial.

Nos experimentos do Grupo I, estudou-se a interação entre os dois tipos de tensoativos (aniônico e não iônico). No ponto B, usaram-se 68,7% de tensoativo não iônico e 31,3% de aniônico. Ele foi escolhido para se fazer uma análise econômica e para verificar se mudando a fração dos tensoativos a resina ficaria dentro dos padrões do produto. Caso isso ocorresse, o preço do produto poderia diminuir, já que o tensoativo não iônico é proveniente de um fornecedor nacional enquanto um dos aniônicos é proveniente de um fornecedor estrangeiro. A resina escolhida para representar esse ponto foi a do experimento 54

Nos experimentos do Grupo NI, variou-se a quantidade de tensoativo não iônico. No ponto E, observou-se que aumentando a quantidade de tensoativo não iônico, a quantidade de resíduos diminuía. Esse ponto foi o que mostrou os melhores resultados, com a menor quantidade de resíduos. Para representar esse ponto, usou-se a resina do experimento 29.

Nos experimentos do Grupo TA, variou-se a quantidade de tensoativo aniônico. Os resultados mostraram que aumentando ou diminuindo a quantidade de tensoativo aniônico a quantidade de resíduos sólidos permanecia praticamente constante. Escolheu-se o ponto G para esse teste devido ao fator econômico. Quis-se verificar se diminuindo a quantidade de tensoativo, o produto continuaria dentro das especificações. Para representar esse ponto, utilizou-se a resina do experimento 37.

Tabela 12: Relação dos experimentos escolhidos para a realização do Teste de Aplicação 2

<i>Experimento</i>	<i>Grupo de Experimentos</i>	<i>Ponto</i>
29	NI	E
37	TA	G
54	I	B
Padrão CDTC	-	-

As amostras foram preparadas conforme a Tabela 13. A única diferença entre o Teste de Aplicação 1 é que foi acrescentado o produto Roda Link A 100 que é um reticulante que tem como função ajudar na impermeabilização das amostras.

Tabela 13: Composição da tinta usada no Teste de Aplicação 2.

<i>Solução</i>	<i>Quantidade (%)</i>
FOSCO AS	10%
FILLER BL	16%
OCRE	16%
Resina	52%
RODA VISK	6%
Roda Link A 100	0,21%

Foram usados dois tipos de couro curtido e recurtido. Um lixado e outro integral. Foi escolhido um couro boa qualidade, com poucas imperfeições na superfície e as amostras foram retiradas de partes próximas da peça inteira do couro.

A tinta foi aplicada através da Cabine de Pintura Manual (Gemata do Brasil) e a amostra passou pelo Túnel de Secagem (Gemata do Brasil) ao final da aplicação de cada camada de tinta. Foram aplicadas duas camadas em cada amostra de couro. Como no item 4.2.6.1, as amostras de couro lixado ganharam uma camada de 14g/ft^2 e outra de 5g/ft^2 , já o couro integral ganhou uma camada de 7g/ft^2 e outra de 5g/ft^2 . As amostras foram guardadas em uma sala de temperatura e umidade controladas por 24h. Foram feitos os testes de flexão seco e úmido e de adesão.

De cada amostra pintada, foram recortadas quatro amostras pequenas. Duas delas em um sentido (sentido A) e as outras no sentido transversal às duas primeiras (sentido B). Fez-se isso tanto para as amostras de couro lixado, como para integral para a realização dos testes de flexão. Tiras pequenas de couro também foram recortadas das amostras iniciais tanto no sentido A, quanto no B, para a realização dos testes de adesão.

Para não haver influência na análise das amostras durante os testes, por parte do técnico responsável, as amostras foram nomeadas com outras letras aleatorias. Essa nomenclatura, não será apresentada neste trabalho.

3.2.6.2.1 Testes de adesão

Os testes foram realizados em um medidor de resistência do acabamento à adesão seguindo a norma SLF11. Em cada tira de couro, foi colada uma placa de metal. Era feito um pequeno furo em cada ponta do corpo de prova onde uma haste contendo uma chapa metálica era pendurada. Aos poucos, pequenos pedaços de metais, com massa conhecida, eram adicionados nessa chapa metálica. Observe a Figura 5.



Figura 5: Foto do sistema do teste de adesão

3.2.6.2.2 Testes de flexão

Os testes de flexão foram realizados em um flexômetro seguindo a norma ISO5402. As amostras foram submetidas a flexões constantes (100flexões/min). Durante o teste, as amostras passaram por algumas etapas listadas na Tabela 14.

Tabela 14: Etapas do teste de flexão

Etapa	Situação
Nenhuma modificação	Aprovado
Marcas de dobras no couro	Aprovado
Quebra da tinta vistas com auxílio de lupa	Aprovado
Quebra da tinta vistas a olho nu	Reprovado

O teste era interrompido somente quando a amostra era reprovada ou quando se atingia o valor de 100.000 flexões. A Figura 6 mostra o equipamento usado para o teste.



Figura 6: Foto do sistema do teste de flexão

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão mostrados todos os resultados obtidos nos experimentos, resultados dos testes de aplicação e será feita uma análise econômica.

4.1 Grupo P: Reações Padrões

A reação padrão foi repetida 5 vezes. A Tabela 15 mostra o percentual de massa de resíduo obtido em cada experimento. O valor médio foi tomado como valor padrão para futuras comparações.

O erro experimental foi calculado usando-se a Equação 4.1. Essa equação fornece o erro relativo que é razão entre o desvio padrão experimental e a média amostral (NETO; SCARMINO e BRUNS, 2003).

$$e = \frac{\sqrt{s^2}}{\bar{x}} = \frac{\sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i} \quad (4.1)$$

Nesta equação, s^2 é a variância amostral, N é o número de medidas e \bar{x} é a média amostral.

Tabela 15: Experimentos do Grupo P.

<i>Reações</i>	(massa de resíduo/massa total) %
1	0,086
2	0,105
3	0,062
4	0,071
5	0,102
Média	0,085
Erro Relativo	21,84

4.2 Grupo R: Rastreabilidade do problema

Pela Figura 7, pode-se observar que não tem nenhum ponto específico do processo que seja responsável pela geração de resíduos. O resíduo forma-se ao longo das reações de polimerização. Com esses resultados, foi proposta, para este trabalho, a variação da quantidade de tensoativo na primeira carga ao reator, antes do início das reações de polimerização.

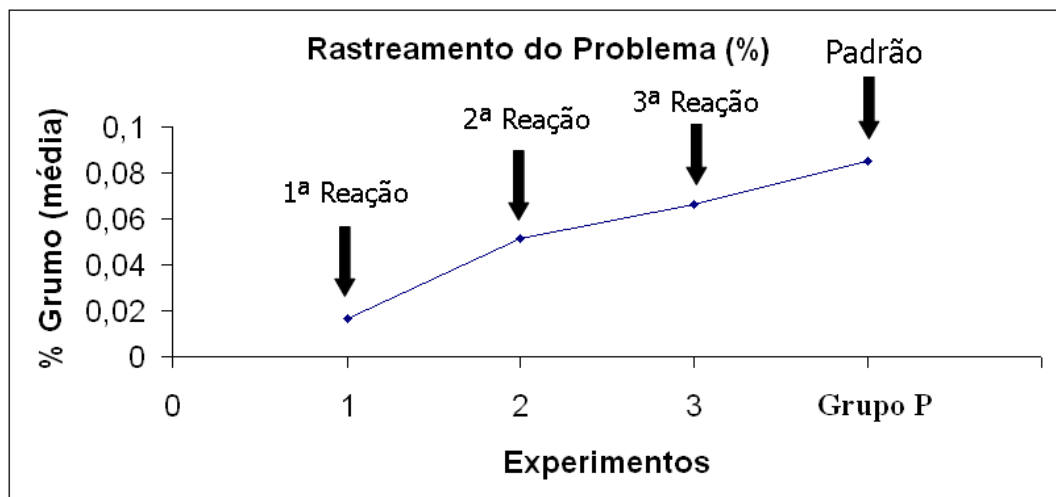


Figura 7: Gráfico dos experimentos do Grupo R

4.3 Grupo I: Interação entre os tipos de tensoativos

A Tabela 16 mostra a razão massa de resíduo/massa total das reações.

Tabela 16: Experimentos do Grupo I – Interação entre os tensoativos NI e TA

Ponto	Reações	(massa de resíduo/massa total) em %	Média do Ponto (%)	Erro relativo (%)
A	50	0,135	-	-
	51	0,187		
	52	0,548		
	53	0,277		
B	54	0,079	0,087	14,93
	55	0,075		
	56	0,090		
	57	0,104		
C	58	0,164	0,180	7,72
	59	0,189		
	61	0,187		

A Figura 8 mostra que os dois tipos de tensoativo, tanto o aniônico como o não iônico, são importantes para o processo. Quando se eliminou um dos tipos de tensoativo (ponto A e C), a estabilidade da emulsão diminuiu, aumentando a quantidade de resíduos. Esse resultado já era esperado como foi registrado no item 2.1.3. Tensoativo aniônico é o mais usado para Polimerização em Emulsão e quando o processo sofre brusca mudança de pH (no processo usado nesses experimentos, o pH é corrigido bruscamente de 3 para 8 durante a adição dos aditivos), é necessário o uso em conjunto de tensoativo aniônico com tensoativo não iônico. Isso é provado pelos pontos B e

Grupo P, que mostraram melhor estabilidade (em relação à geração de resíduos) quando os dois tipos de tensoativos são usados conjuntamente.

Pode-se observar também que quando se usou somente o tensoativo não iônico, a estabilidade diminuiu muito. Isso acarretou em uma variação grande de resíduos entre as repetições do mesmo ponto, aumentando muito o erro experimental nesse ponto. Por isso, nesse caso, não foi calculado o valor médio, na Tabela 16, de resíduos do ponto A.

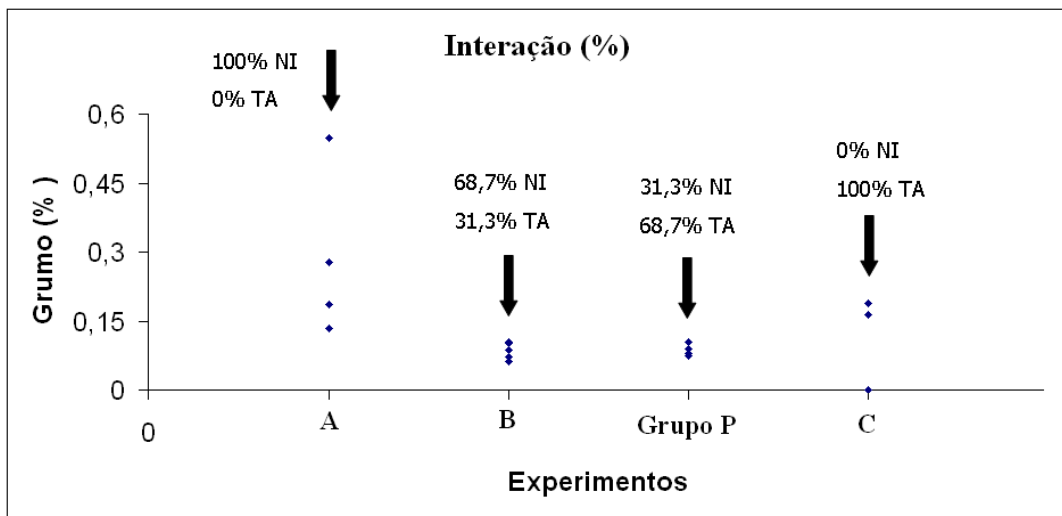


Figura 8: Gráfico dos experimentos do Grupo I

4.4 Grupo NI: Variação da quantidade de tensoativo não iônico

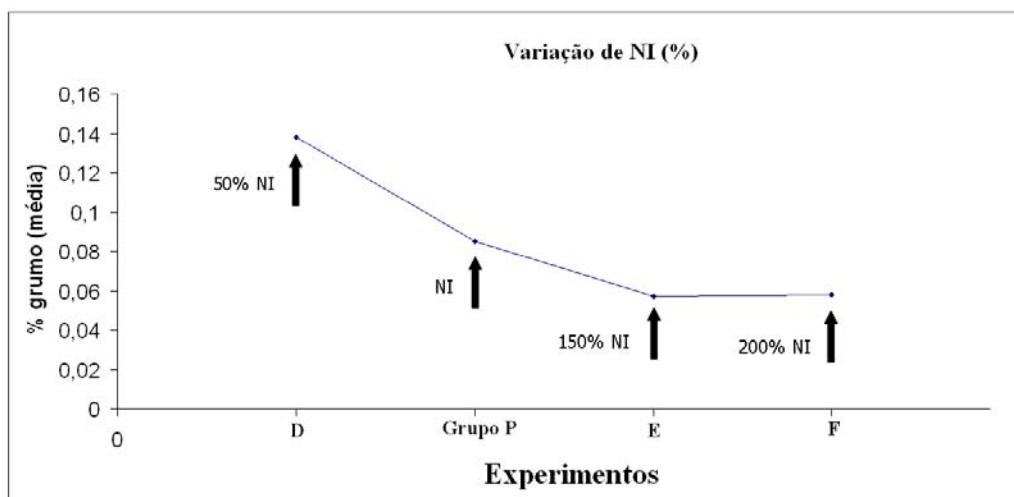
A Tabela 17 apresenta todas as reações feitas nesse experimento juntamente com a média de cada ponto. O erro máximo foi de 12,27%.

Tabela 17: Experimentos do Grupo NI

Ponto	Reações	(massa de resíduo/massa total) em %	Média do Ponto (%)	Erro relativo (%)
D	22	0,143	0,138	11,07
	23	0,155		
	24	0,118		
	25	0,136		
E	26	0,056	0,057	12,27
	27	0,051		
	29	0,065		
F	30	0,062	0,058	7,50
	31	0,061		
	32	0,057		
	33	0,053		

Na Figura 9 pode-se observar que quando se diminuiu em 50% a quantidade de tensoativo não iônico em relação aos experimentos do Grupo P, diminuiu-se a estabilidade da emulsão, aumentando a quantidade de resíduos. Quando se aumentou a quantidade em mais 50%, em relação ao padrão, aumentou-se a estabilidade, diminuindo a quantidade de resíduos. Quando se aumentou 100% a quantidade de tensoativo, a estabilidade manteve-se constante.

Isso mostra que as reações do Grupo P usaram uma quantidade de NI inferior a mínima necessária para atingir a estabilidade máxima. Ao atingir a quantidade mínima (ponto E), observa-se que a quantidade de resíduos não varia mais, mostrando que o excesso de NI não influencia na reação, permanecendo dissolvido no meio.

**Figura 9:** Gráfico dos experimentos do Grupo NI

4.5 Grupo TA: Variação da quantidade de tensoativo aniônico

A Tabela 18 apresenta todas as reações feitas nesse experimento juntamente com a média de cada ponto. O erro máximo foi de 19,15%.

Tabela 18: Experimentos do Grupo TA.

Ponto	Reações	(massa de resíduo/massa total) em %	Média do Ponto (%)	Erro relativo (%)
G	34	0,082	0,084	11,82
	35	0,097		
	36	0,074		
	37	0,080		
H	40	0,092	0,072	19,15
	41	0,066		
	42	0,065		
I	43	0,064	0,096	7,27
	47	0,090		
	48	0,093		
	49	0,103		

Foi aumentada e reduzida a quantidade de tensoativo aniônico em relação ao padrão e pode-se observar pela Figura 10 que a estabilidade não variou significativamente, mantendo-se a quantidade de resíduos sólido praticamente constante ao longo dos experimentos.

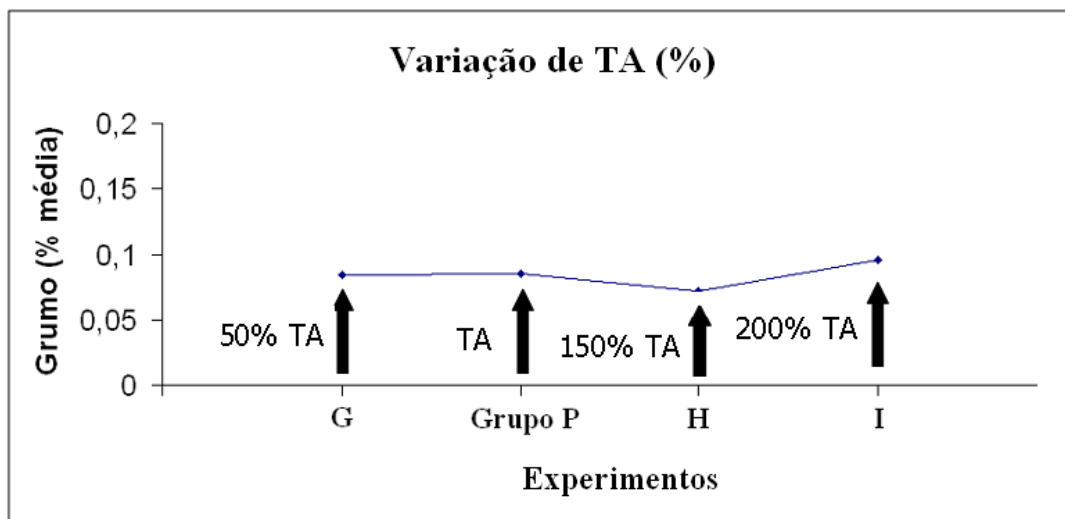


Figura 10: Gráfico dos experimentos do Grupo TA

4.6 Taxa das reações

A Reação 2, conforme mostra a Tabela 19, precisou de mais tempo para finalizar devido a menor quantidade de iniciador e catalisador usados frente à quantidade utilizadas na Reação 1. (SUMIT et

al. 2003). Observou-se que, independentemente da quantidade de tensoativo usado, quanto maior for a concentração de iniciador e catalisador, mais rápida será a taxa de reação.

Os Experimentos do Grupo NI mostraram que quanto maior a quantidade de tensoativo não iônico (ou seja, maior a quantidade de tensoativo total), mais rápida será a reação. Isso acontece devido à diminuição do tamanho das micelas e o aumento de número de partículas durante a reação de polimerização, fazendo com que as reações de nucleação ocorram em mais partículas simultaneamente se comparado com os experimentos do Grupo P (ODIAN, GEORGE G., 1991).

Já os experimentos do Grupo TA não mostraram diferença significativa na taxa de reação ao aumentar ou diminuir a quantidade de TA. É provável que a quantidade de TA usada esteja acima da quantidade mínima necessária e, com isso, o excesso de tensoativo fica dissolvido no meio e não influencia nas reações.

Com os resultados citados acima, podemos concluir que o tensoativo NI (nas quantidades usadas nesse trabalho) influencia na velocidade da reação e o tensoativo TA não influencia. Isso explica as velocidades de reação obtidas nos experimentos do Grupo I. Eles mostraram que quando se usa a proporção 68,7% de tensoativo não iônico com 31,3% de tensoativo aniônico a velocidade de reação é mais rápida.

Tabela 19: Tempo médio das reações de polimerização.

<i>Experimentos</i>	<i>Pontos</i>	<i>Reação 1</i> <i>(minutos:segundos)</i>	<i>Reação 2</i> <i>(minutos:segundos)</i>
Grupo P	Padrão	1:18	2:23
Grupo I	A	1:03	1:59
	B	0:49	1:33
	Padrão	1:18	2:23
	C	1:21	2:13
Grupo NI	D	1:35	2:17
	Padrão	1:18	2:23
	E	1:18	2:14
	F	1:06	1:56
Grupo TA	G	1:10	2:12
	Padrão	1:18	2:23
	H	1:09	2:01
	I	1:13	2:08

4.7 Discussão dos resultados

Os experimentos do Grupo NI mostraram que, quando se diminui a quantidade de tensoativo NI, a quantidade de resíduos aumenta. Em contrapartida, quando se aumenta a quantidade de tensoativo NI em 50%, a quantidade de resíduos diminui e que quando se aumenta em mais 50%, totalizando 100%, a quantidade mantém-se constante. Isso mostra que aumentando a quantidade de tensoativo, aumenta-se a estabilidade da emulsão e que quando a quantidade de tensoativo atinge um valor de saturação, a estabilidade não varia mais. Segundo ODIAN, 1991, a faixa de trabalho para tensoativo não iônico é de 2-10% em massa em relação à água. No experimento padrão, esta porcentagem é de 0,81%, mostrando que o valor usado está abaixo do recomendado. Portanto, aumentando a quantidade de tensoativo, o valor aproxima-se do recomendado, aumentando a estabilidade da emulsão e, conseqüentemente, diminuindo a quantidade de resíduos.

Os experimentos do Grupo TA mostraram que variando a quantidade de tensoativo aniônico para mais ou para menos a estabilidade da emulsão não varia significativamente, mantendo a quantidade de resíduo praticamente constante. Segundo ODIAN, 1991, a quantidade de TA deve estar na faixa de 0,2-3% em massa em relação à quantidade de água. No experimento padrão essa porcentagem é de 1,80%. A quantidade usada está dentro da faixa recomendada pela literatura e a variação da quantidade de tensoativo TA não foi suficiente para retirar a porcentagem de trabalho da faixa recomendada, explicado a insignificante variação de resíduos, ou seja, da estabilidade da emulsão.

Neste trabalho também se estudou a variação da proporção entre TA e NI. A Tabela 20 mostra os Pontos F e H. Nesses experimentos usaram-se a mesma quantidade total de tensoativo, mas com proporções diferentes entre TA e NI.

Tabela 20: Comparação entre proporções de tensoativo mantendo a massa total constante

<i>Ponto</i>	<i>Proporção TA:NI</i>	<i>% de tensoativo total em relação à massa total</i>	<i>(resíduo/massa total) %</i>
F	1,1:1	y	0,058
H	3,3:1	y	0,072

Mantendo a quantidade de tensoativo constante, aumentando a proporção de TA na mistura, ou seja, diminuindo a quantidade de NI e aumentando a quantidade de TA, observa-se um aumento de 19,4% de geração de resíduos. Observando o gráfico NI (Figura 9) juntamente com o gráfico TA (Figura 10) pode-se concluir que o aumento de TA não influenciou na geração de resíduos e a diminuição de NI foi responsável pelo aumento da geração de resíduos.

Agora, mantendo-se a proporção entre TA e NI, variou-se a quantidade total de tensoativo (Tabela 21). Nos pontos D e I usaram-se proporções iguais a 4,4:1 (TA:NI) e nos pontos F e G proporções iguais a 1,1:1.

Tabela 21: Comparação entre as massas totais de tensoativo, mantendo as proporções entre eles constantes.

<i>Ponto</i>	<i>Proporção TA:NI</i>	<i>% de tensoativo total em relação à massa total</i>	<i>(resíduo/massa total) %</i>
D	4,4:1	y/2	0,138
I	4,4:1	y	0,096
G	1,1:1	y/2	0,084
F	1,1:1	y	0,058

Mantendo a proporção entre os tipo de tensoativos 4,4:1 constante e usando uma quantidade maior (dobro) de tensoativo mostrou-se uma redução de 30,4% de resíduos.

Mantendo a proporção entre os tipos de tensoativos 1,1:1 constante e usando uma quantidade maior de tensoativo (dobro) também mostrou-se uma redução de 30,9% de resíduos.

A Tabela 22 mostra também que quando se aumentou a proporção de NI na mistura de tensoativos, a quantidade de resíduos gerados foi menor. Isso já havia sido mostrado no item 5.4.

Os experimentos do Grupo I mostraram uma grande variação de resíduos quando somente usou-se tensoativo não iônico. De acordo com ODIAN,1991, tensoativos não iônicos não podem ser usados sozinhos, pois promovem baixa estabilidade na emulsão, podendo promover a coalescência das partículas, formando resíduos sólidos.

Quando se usou somente tensoativo aniônico, a variação da quantidade de resíduos foi menor, porém a quantidade de resíduos gerados foi maior que a do Grupo P. Isso provavelmente foi decorrente da mudança brusca de pH que ocorre na adição dos aditivos. O pH era corrigido e aumentado em 166% com adição de amoníaco 25%. Segundo ODIAN e GEORGE (1991), é recomendado o uso simultâneo de tensoativos aniônicos com não iônicos em casos em que o pH é mudado. Por ser aniônico, o tensoativo em solução está na forma de íons e acaba sendo neutralizado pelos íons formados a partir da adição de amoníaco 25%, deixando a emulsão menos estável.

Observando a Tabela 17, verifica-se que quantidade de resíduos e a sua variação entre os experimentos mantiveram-se praticamente constantes quando se usou 68,7% de tensoativo aniônico com 31,3% de tensoativo não iônico (Grupo P) e 32,3% de tensoativo aniônico com 68,7% de tensoativo não iônico (ponto B).

Pelos resultados descritos acima, esperava-se uma diminuição de resíduos quando a proporção entre TA e NI diminuísse, porém não foi o que aconteceu. A quantidade de TA foi muito pequena e pode ter sido suficiente para anular o efeito do aumento da quantidade de NI. A quantidade de TA foi pequena a ponto de quase instabilizar a emulsão (o erro relativo do ponto B foi grande se comparado com os outros pontos). O ponto G também apresentou uma quantidade de resíduos iguais à média dos experimentos do Grupo P e também usou uma quantidade pequena de TA. A pequena quantidade de TA pode ter sido neutralizada completamente com a mudança de pH, neutralizando a emulsão.

4.7.1 Testes de Aplicação 1

Um especialista da empresa analisou visualmente as amostras estampadas. Seus critérios de avaliação foram pagajosidade, cobertura e nivelamento. Na opinião do especialista, a diferença entre todas as amostras não foram significativas, apontando algumas melhores e outras piores, mas sem diferença significante.

A pequena diferença entre as amostras tem como possível origem a própria diferença entre os pedaços de couro. O couro da parte frontal do animal é diferente que da traseira. Outro possível fator de erro é a diferença na aplicação da tinta, já que a aplicação foi feita manualmente.

4.7.2 Teste de Aplicação 2

4.7.2.1 Testes de Adesão

Esse teste consistiu em observar quanto peso o corpo de prova aguentava antes da tira de couro descolar da placa metálica. Os resultados médios são apresentados na Tabela 22.

Tabela 22: Resultados dos testes de adesão

Pontos (grupo)	Sentido A		Sentido B	
	Integral (g)	Lixado (g)	Pontos (grupo)	Integral (g)
B - Grupo I	1100	850	737,5	850
E - Grupo NI	1000	1150	1037,5	1025
G – Grupo TA	912,5	1150	750	1075
Padrão CDTD	800	975	862,5	825

Os valores obtidos nas amostras de couro lixado foram, em sua maioria, maiores do que os valores obtidos nas amostras do couro integral. Isso ocorreu devido à superfície mais lisa do couro lixado em relação ao integral, fazendo a placa de metal ter uma superfície de contato maior com a amostra, impactando nos resultados.

O ponto B (31,3% TA e 68,7% NA) obteve o pior resultado. As amostras de couro lixado sentido A e couro integral sentido B obtiveram valores abaixo do Padrão CDTC. Esse ponto teve resultado insatisfatório, sendo reprovado pelo técnico responsável nesse teste.

O ponto E (aumento de 50% da quantidade de NI em relação ao padrão) obteve o melhor resultado e todos os seus valores apresentaram valores maiores do que os resultados das amostras do Padrão CDTC. Isso é decorrente do aumento da quantidade de tensoativo que, conseqüentemente, diminui o tamanho das partículas poliméricas, permitindo uma maior infiltração da tinta no couro. Esse ponto foi aprovado pelo responsável técnico nesse teste.

O ponto G obteve resultados bons e próximos aos resultados do ponto E, mesmo a amostra de couro integral no sentido B obteve valor abaixo do valor Padrão CDTC. A diminuição da quantidade de TA não foi suficiente para diminuir a adesão, por isso os valores ficaram parecidos com os valores do Padrão CDTC. Esse ponto foi aprovado pelo responsável técnico nesse teste.

4.7.2.2 Testes de flexão

Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 24 e na Tabela 25. Pode-se observar que as amostras de couro integral obtiveram valores maiores, em sua maioria, do que os valores obtidos nos couros lixados, pois a camada superficial do couro, chamada Flor, é mais espessa no couro integral. Os valores mostrados na Tabela 23 e na Tabela 24 são os valores referentes à quantidade de flexões que as amostras suportaram antes de apresentarem quebras da tinta na superfície do couro.

Tabela 23: Resultados dos testes de flexão com couro seco.

Pontos (grupo)	Sentido A		Sentido B	
	Integral	Lixado	Integral	Lixado
B - Grupo I	80.000	70.000	100.000	40.000
E - Grupo NI	100.000	80.000	100.000	50.000
G - Grupo TA	100.000	50.000	100.000	50.000
Padrão CDTD	100.000	40.000	100.000	30.000

Tabela 24: Resultados dos testes de flexão com couro úmido.

Pontos (grupo)	Sentido A		Sentido B	
	Integral	Lixado	Integral	Lixado
B - Grupo I	70.000	60.000	80.000	90.000
E - Grupo NI	80.000	100.000	100.000	100.000
G - Grupo TA	100.000	100.000	100.000	100.000
Padrão CDTD	80.000	60.000	80.000	60.000

O ponto E obteve os melhores resultados e todos os valores foram iguais ou maiores que o padrão CDTC. Isso acontece porque foi usada uma quantidade maior de NI, que acarretou na diminuição das partículas e, por consequência, uma melhor infiltração da tinta no couro. Esse ponto foi aprovado pelo responsável técnico nesse teste.

Os resultados obtidos para o ponto G foram parecidos com os resultados do ponto E, mostrando que a diminuição de TA novamente não foi significativa para alterar as propriedades do produto final. Esse ponto também foi aprovado pelo responsável técnico nesse teste.

O ponto B obteve valores muito próximos aos valores do Padrão CDTC e dois valores abaixo dos valores Padrão CDTC, sendo reprovado nesse teste.

Os resultados dos testes de aplicação mostram que o aumento da quantidade de NI melhora as propriedades do couro, a diminuição de TA tem pouco efeito nas propriedades e que quando se diminui muito a quantidade de TA, o efeito do aumento de NI é anulado.

4.8 Análise econômica

Com a ajuda de uma planilha de custos usada pela empresa, foi calculado o custo por quilograma para o produto estudado nesse trabalho, para cada ponto dos grupos de experimentos usados nos Testes de Aplicação 2, citados no item 3.2.6.2, como mostra a Tabela 25.

Tabela 25: Influência nos custos de produção para cada Grupo de experimentos.

<i>Pontos (Grupo)</i>	<i>Variação do custo em relação ao Padrão (%)</i>
Padrão	-
B - Grupo I	-0,77
E - Grupo NI	+0,77
G - Grupo TA	-1,93

Para o processo Padrão feito nesse trabalho, a cada 1000g de produto produzido serão gerados, em média, 0,83g de resíduos. Ou seja, a quantidade gerada é baixa o suficiente para não influenciar no custo por quilograma do produto.

A empresa comercializa diversos produtos obtidos por polimerização em emulsão que também geram o mesmo tipo de resíduo que a reação de interesse desse trabalho. Esses resíduos são enviados para co-processamento. O total de resíduos gerados, entre janeiro de 2009 e outubro de 2011, foi de 18,43 toneladas e a quantidade de resíduos gerados no reator de 12m³ durante a produção da resina

estudada nesse trabalho foi de 9,01 toneladas (que representa 48,87% em massa de resíduo total produzido).

O custo para o co-processamento é de R\$432 por tonelada de resíduo. Esse valor é somado com o valor de R\$94 por tonelada para o transporte os resíduos até o local onde ocorrerá o co-processamento. Somando-se, chega-se ao valor de R\$526 por tonelada (R\$0,526 por kg). Portanto, o custo para descartar todos os resíduos de polimerização nessa faixa de tempo totalizou R\$ 9.694,18. A produção dessa resina acrílica foi responsável por R\$ 4.737,54 do total gasto.

Para a análise de redução de custos somente será analisado o ponto E do grupo de experimentos Grupo NI, pois esse ponto foi o único onde a quantidade de resíduos gerados diminuiu e suas propriedades mostraram-se iguais ou melhores que as do produto padrão.

O ponto E mostrou uma redução de 32,8% de geração de resíduos. Portanto, o custo com o descarte de resíduos desse produto teria sido de R\$ 3.183,63 no mesmo período de tempo, fazendo o custo total reduzir-se à R\$8.140,27 (redução de aproximadamente 16% do total).

Para uma produção de 12.000kg de resina gera-se, em média 60kg de resíduos (custo para descarte de R\$ 31,56). No laboratório atingiu-se uma redução de 32,8% de resíduos. Fazendo a aproximação que na planta industrial também iria-se atingir essa redução, a geração de resíduos iria ser de 40,32kg, tendo como custo de descarte R\$ 22,57. A produção da resina, com as modificações feitas nos experimentos do ponto E do Grupo NI, custaria 0,77% mais cara. Somando-se os custos de produção com os de descarte dos resíduos, chega-se a um aumento total de 0,74% para uma batelada de 12.000kg.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A quantidade de resíduos sólidos gerados durante a reação de polimerização em emulsão para obtenção de resina acrílica pode ser modificada com a variação da quantidade de tensoativo total e com a variação das proporções entre TA e NI, mantendo-se a massa total constante.

Aumentando a quantidade de NI em 50% em relação à reação padrão, obteve-se 32,8% menos resíduos e os resultados de aplicação mostraram-se melhores que a amostra de resina padrão. Esse ponto foi considerado o ponto ótimo, com a menor geração de resíduos. Quando se diminuiu a quantidade de NI, a quantidade de resíduos aumentou muito.

A alteração do percentual mássico de TA não mudou significativamente a quantidade de resíduos gerados. Só foi observada uma variação significativa na quantidade de resíduos gerados quando se atingiu valores muito baixos de TA, o que aumentou a instabilidade da reação e anulou o efeito do NI. Neste caso, mesmo aumentando quantidade de NI, não foi obtida redução na geração de resíduos. Os testes de aplicação para uma amostra onde foram reduzidas as quantidades de TA em 50%, mostraram-se satisfatórios, porém não houve diminuição na quantidade de resíduos.

O ponto B (do Grupo I) mostrou que, quando se usa uma quantidade maior de TA do que NI, o produto final não atinge a especificação da empresa e não há redução da quantidade de resíduos gerados.

Os testes de aplicação mostraram que a redução 50% da quantidade de TA mantém o produto dentro das especificações da empresa, porém não ocorre diminuição na geração de resíduos. Mesmo com uma diminuição de 1,97% nos custos, esse resultado foi descartado como melhor resultado para este trabalho, pois não atinge o objetivo final de redução de resíduos sólidos.

Pela análise econômica, pode-se concluir que a diminuição de resíduos não irá influenciar significativamente no custo de aquisição de matérias primas. Porém observa-se uma redução de aproximadamente 16% em massa no total de resíduos gerados entre janeiro de 2009 e outubro de 2011. Essa redução repercutiu nos custos para descarte, que também caíram aproximadamente 16%.

Pode-se chegar à conclusão final que aumentando em 50% a quantidade de tensoativo não iônico, a geração de resíduos durante a produção da resina irá diminuir e as propriedades finais do produto irão melhorar. O aumento nos custos de produção de 0,74% é baixo frente às melhoras das propriedades do produto final e a redução em 16% nos custos totais para o descarte de resíduos.

Como sugestões sugere-se à empresa que faça um teste piloto usando os melhores resultados obtidos nesse trabalho, faça um teste de aplicação em uma peça de couro inteira, para eliminar o problema de posição da amostra e faça novos testes de aplicação para verificar se os resultados obtidos em escala laboratorial se manterão na escala industrial.

Também se sugere à empresa realizar os mesmo experimentos para todos os outros produtos que envolvem reações de polimerização em emulsão para otimizá-las, melhorando as propriedades dos produtos finais e reduzindo significativamente a quantidade de resíduos.

6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAHWAL, SUMIT; DHOBLE, DEEPA; DEVI, SUREKHA, Revisiting emulsion Polymerization to Produce Stable, Translucent, Nanolatex or Partially Water-Soluble Monomers, Ethylacrylate-Methylmethacrylate. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 90, 2593-2603 (2003)

BARROS NETO, B.; SCARMINO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria.2003

BESTETI, MARIA DAMIÃO. Produção e caracterização de partículas casca-núcleo obtidas pela polimerização simultânea em suspensão e emulsão. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

DE OLIVEIRA, JORGE M; MEI, LUCIA H. I., Surfactantes reativos não iônicos em polimerização em emulsão em látexes de acetato de vinila- vinil neodecanoato: influencia nas propriedades de barreira à água. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol 19., número 1, p. 22-30, 2009

FREID, JOEL R., Polymer science & Technology, second edition, 2003

HELMİYATI; BUDIANTO, EMIL;ARINDA, NITRI, Ethyl acrylate Emulsion Polymerization: Effect of concentration of surfactant, initiator and techniques polymerization of particles distribution. Makara, Science, Vol. 13, No. 1, April 2009: 59-64

HIROTA, WILSON H; REIS MARLON M.; SAYER, CLAUDIA; GIUDICI, REINALDO . Efeitos da temperatura e do tipo de iniciador na redução do teor de monômero residual durante reações de copolimerização em emulsão. Polímeros: ciência e tecnologia, vol. 14, número 1, p. 51-56, 2004

KEMMERE, MARIA F., Batch emulsion polymerization: a chemical engineering approach, Eindhoven : Technische Universiteit Eindhoven, 1999.

ODIAN, GEORGE G., Principles of Polymerization, Third Edition, 1991

SEYMOUR, RAYMOND B.; CARRAHER JR, CHARLES E., Polymer Chemistry, 1992

UTRACKI, L.A.. Polymer blend handbook, 2002