

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO
NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação
em Química



Síntese de nanolátices acrílicos por polimerização em emulsão
para aplicação em tingimento de malha de fibra de soja

Luiz Felipe da Hora
Dissertação de Mestrado
Natal/RN, janeiro de 2021

LUIZ FELIPE DA HORA

Síntese de nanolátices acrílicos por polimerização em emulsão
para aplicação em tingimento de malha de fibra de soja

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para a obtenção de grau de mestre.

Orientador: Prof. Dr. José Luís Cardozo Fonseca
Co-orientadores: Profa. Dra. Juliana de Souza Nunes
Prof. Dr. José Heriberto Oliveira do Nascimento

NATAL – RN
2021

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI

Catálogo de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Setorial Prof. Francisco Gurgel De Azevedo - Instituto Química
- IQ

Hora, Luiz Felipe da.

Síntese de nanolátices acrílicos por polimerização em emulsão para aplicação em tingimento de malha de fibra de soja / Luiz Felipe da Hora. - Natal: UFRN, 2021.

87f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra - CCET, Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ).

Orientador: Dr. José Luís Cardozo Fonseca.

Coorientadora: Dra. Juliana de Souza Nunes.

Coorientador: Dr. José Heriberto Oliveira do Nascimento.

1. Nanolátex - Dissertação. 2. Polimerização em emulsão - Dissertação. 3. Malha de fibra de soja - Dissertação. 4. Basic Red 46 - Dissertação. I. Fonseca, José Luís Cardozo. II. Nunes, Juliana de Souza. III. Nascimento, José Heriberto Oliveira do. IV. Título.

RN/UF/BSIQ

CDU 54:66.03(043.3)



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DOCUMENTOS COMPROBATÓRIOS Nº 8107/2021 - PPGQ/CCET (12.88.00.05)

Nº do Protocolo: 23077.024564/2021-82

Natal-RN, 08 de março de 2021.

Luiz Felipe da Hora

Síntese de nanolátices acrílicos por polimerização em emulsão para aplicação em tingimento de malha de fibra de soja

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 29 de janeiro de 2021

Comissão Examinadora:

Dr. José Luís Cardozo Fonseca - UFRN (orientador)

Dra. Rosângela de Carvalho Balaban - UFRN

Dra. Juliana de Souza Nunes - UFRN

Dr. José Heriberto Oliveira do Nascimento - UFRN

Dr. Zilvam Melo dos Santos – UFRSA

Documento não acessível publicamente

(Assinado digitalmente em 08/03/2021 14:31)

JOSE HERIBERTO OLIVEIRA DO
NASCIMENTO
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DET/CT (14.24)
Matrícula: 2941160

(Assinado digitalmente em 08/03/2021 13:40)

JOSE LUIS CARDOZO FONSECA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
IQ-UFRN (12.88)
Matrícula: 1198847

(Assinado digitalmente em 08/03/2021 11:25)

JULIANA DE SOUZA NUNES
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
IQ-UFRN (12.88)
Matrícula: 2212519

(Assinado digitalmente em 08/03/2021 10:53)

ZILVAM MELO DOS SANTOS
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 012.115.144-12

(Assinado digitalmente em 08/03/2021 14:33)

ROSANGELA DE CARVALHO BALABAN
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
IQ-UFRN (12.88)
Matrícula: 1149440

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <https://sipac.ufrn.br/public/documentos/index.jsp>
informando seu número: **8107**, ano: **2021**, tipo: **DOCUMENTOS COMPROBATÓRIOS**, data de emissão:
08/03/2021 e o código de verificação:
f8398c0bdb

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, sou grato a Deus pela oportunidade, capacidade, esforço e paciência que ele vem me dando nesse árduo e prazeroso trabalho nos últimos dois anos.

A toda a família da Hora. Meu pai, Francisco, meus irmãos: Fabrício e Assis, minhas irmãs: Milena e Mikelly, ou seja, todos aqueles que sempre me deram apoio, desde a graduação até a este momento. A minha amada e querida esposa, Cristiane do Santos e Santos que ao longo dos últimos 7 anos sempre tem estado ao meu lado, e não foi diferente neste mestrado.

À professora Dra. Juliana de Souza Nunes, que me aceitou como aluno, e em todos os momentos sempre esteve presente para me ajudar, tirando minhas dúvidas, e orientando sempre da melhor forma possível; e, assim, me ajudando a melhorar no mundo acadêmico.

Ao professor Dr. José Heriberto Oliveira do Nascimento pela orientação e ajuda neste trabalho. Ao professor Dr. José Luís Cardozo Fonseca pelos conselhos dados desde a graduação. E ao suporte dado pelo professor Dr. Alcides de Oliveira Wanderley Neto em seu laboratório, Laboratório de Tecnologia de Tensoativos e Processos de Separação (LTT).

A todos os meus amigos e colegas do Laboratório de Membranas e Coloides e do LTT, que sempre estiveram presentes para trocamos ideias e dúvidas sobre os mais diversos temas.

Ao programa de Pós-Graduação em Química da UFRN.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais da UFRN pela obtenção das imagens de MEV. Ao Laboratório de Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução da UFG pela obtenção das imagens de HRTEM.

Ao CNPq pela concessão da minha bolsa e pelo auxílio financeiro dado ao projeto “Síntese e caracterização de nanolátices poliméricos para aplicação em não tecidos” (430558/2016), vinculado a este trabalho.

“A luz pensa que viaja mais rápido do que qualquer coisa, mas ela está errada. Não importa o quão rápido a luz viaje, ela descobre que a escuridão sempre chegou lá primeiro, e está esperando por ela”.

Terry Pratchett

RESUMO

Neste trabalho, nanolátices foram produzidos pela técnica de polimerização em emulsão semicontínua. Parâmetros como composição monomérica, tipos de iniciadores e surfactantes foram investigados com o intuito de obter um nanolátex com pequeno diâmetro de partícula e alta área superficial funcionalizada. Posteriormente, o nanolátex foi usado como agente modificador de superfície para melhorar o tingimento do tecido em malha de fibra de proteína da soja (soybean fiber (SBF)) com um corante catiônico (Basic Red 46). A melhor composição monomérica foi a que utilizou a relação BA/MMA/MAA = 5:4:1 em massa. O melhor desempenho como iniciador foi apresentado pelo APS e, como surfactante, o SDS. As partículas poliméricas foram analisadas por várias técnicas, tais como: gravimetria, espalhamento dinâmico de luz (DLS), microscopia eletrônica de varredura (MEV/FEG), microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), espectroscopia de absorção no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), espalhamento de luz eletroforético (ELS), tensiometria e titulação condutométrica. Nanolátices com tamanhos de partícula tão pequenos quanto 29 nm e carga superficial de até 93,8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ foram obtidos por meio da técnica de polimerização em emulsão. A presença do nanolátex na superfície da fibra de soja foi verificada por FTIR e TGA. A eficiência do nanolátex como aditivo para modificar a superfície de tingimento foi avaliada por meio de dados colorimétricos usando a equação de Kubelka-Munk. Testes preliminares mostraram que os tecidos funcionalizados com os nanolátices obtiveram um aumento de até 13% na intensidade da coloração, mostrando a capacidade dos nanolátices como agentes modificadores de superfície no processo de tingimento.

ABSTRACT

In this work, nanolatexes were produced by semicontinuous emulsion polymerization. Parameters such as monomeric composition, initiator and surfactant type were investigated in order to obtain a nanolatex with small particle size and high functionalized surface area. Afterwards, the nanolatex was used as a binder to improve the dyeing process of soybean protein fiber (SBF) fabric with a cationic dye (Basic Red 46). The best monomer composition was the one with the following ratio in mass BA/MMA/MAA (5:4:1). The best performance as an initiator was presented by APS, and the SDS had the best performance as a surfactant. The polymeric particles were analyzed by several techniques such as: gravimetry, DLS, SEM, HRTEM, FTIR, ELS, tensiometry, and conductometry titration. Nanolatexes with particle size as small as 29 nm and surface charge up to 93.8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ were obtained through emulsion polymerization technique. The presence of nanolatex on the surface of the soybean fiber was verified by FTIR and TGA analysis. The nanolatex efficiency as an additive to modify the dyeing process was evaluated by colorimetric data using the Kubelka-Munk equation. Preliminary tests showed that the fabrics functionalized with nanolatex had an increase of up to 13% in color intensity, showing its ability to be used as surface additive in the dyeing process.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Exemplo de polimerização por adição da acrilonitrila.....	20
Figura 2 – Exemplo de polimerização por condensação do poli(tereftalato de etileno), PET.....	21
Figura 3 – Representação da estrutura genérica dos copolímeros.	22
Figura 4 - Estrutura química da celulose.....	23
Figura 5 - Estrutura química do nylon 6.6.	24
Figura 6 - Curva de tensão versus deformação para diferentes tipos de polímeros.....	26
Figura 7 - Dependência da massa molar com a conversão em função do tipo de mecanismo de polimerização.	27
Figura 8 – Esquema representando o mecanismo de crescimento da cadeia polimérica na polimerização em etapas.	28
Figura 9 - Etapas da polimerização em cadeia.	29
Figura 10 – Reação de formação de radicais livres para o par redox TBHP/Ac. Asc. (A) e para o iniciador térmico APS (B).....	30
Figura 11 – Esquema representando o mecanismo de nucleação de partícula na polimerização em emulsão.....	36
Figura 12 - Intervalos de polimerização em emulsão	37
Figura 13 – Esquema ilustrando as etapas na produção da fibra de soja a partir de proteína de soja.....	40
Figura 14 – Esquema representando o processo de formação de filme do látex e sua interação com o pigmento e o tecido.	41
Figura 15 - Estruturas químicas do BA(A), MMA (B), MAA (C), SDS (D), E SLES (E).	44
Figura 16 – Esquema ilustrando o reator utilizado na síntese dos nanolátexes	45
Figura 17 – Imagem do equipamento de espalhamento dinâmico de luz (DLS) da Brookhaven.	48
Figura 18 – Imagem do tear de malharia MESDANLAB utilizado no preparo do tecido de fibra de soja.	54

Figura 19 - Imagem da máquina de tingimento (BMA, Mathis LTE), usada na lavagem, alvejamento e tingimento da malha de fibra de soja utilizada neste trabalho.	55
Figura 20 – Imagem da câmara de secagem RAMA (Mathis, modelo LTE), usada na secagem da malha de fibra de soja.....	55
Figura 21 - Estrutura química do Basic Red 46.....	58
Figura 22 – Esquema representando o processo de funcionalização e de tingimento da malha de soja.....	58
Figura 23 - Relação entre a fração do acrilato de butila e a conversão polimérica para os nanolátexes da série C.	62
Figura 24 - Espectro vibracional FTIR para o poli(BA-co-MMA-co-MAA). Amostra C2.....	65
Figura 25 - A esquerda (imagem A): imagem das partículas obtidas para o nanolátex C2 por MEV/FEG. À esquerda (imagem B): imagem das partículas do nanolátex C2 obtido pelo MET.	66
Figura 26 - Histograma feito pela contagem de partículas obtidas pelas imagens de HRTEM.....	66
Figura 27 - FTIR ATR para o tecido em malha de soja antes e após a funcionalização com nanolátex C2.....	71
Figura 28 - Tecido de soja antes (imagem a) e após o tingimento (imagem b) para a amostra P4.....	72
Figura 29 - Espectro colorimétrico do tingimento da SBF funcionalizados com diferentes concentrações de nanolatex: 0% (P0), 1% (P1), 4% (P4), 6% (P6) e 8% (P8).	72
Figura 30 - Eficiência de tingimento entre as malhas funcionalizadas e não funcionalizada em relação a concentração do nanolátex.....	73
Figura 31 - Esquema ilustrativo da interação soja -látex - corante.....	75
Figura 32 - Análise termogravimétrica dos tecidos em malha de soja, soja funcionalizada (4%) e soja funcionalizada (4%) + corante.....	76
Figura 33 - DTGA para as amostras de tecido em malha de soja, soja funcionalizada (4%) e soja funcionalizada (4%) + corante.....	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reagentes e materiais usados nas etapas deste trabalho.....	43
Tabela 2 - Formulação utilizada na síntese dos nanolátices.....	46
Tabela 3 – Condições de polimerização utilizadas nas sínteses dos nanolátices.	46
Tabela 4 - Formulação utilizada no alvejamento do tecido de soja.	56
Tabela 5 – Nomenclatura dada às amostras funcionalizadas com diferentes quantidades de nanolátex (C2).	57
Tabela 6 – Características dos nanolátices sintetizados neste trabalho.	61
Tabela 7. Valores estimados para as porcentagens de área da superfície da partícula polimérica estabilizada por moléculas de SDS.....	64
Tabela 8 - Comparação dos tamanhos de partículas por DLS e HRTEM.	67
Tabela 9 – Valores de CMC e αS dos surfactantes utilizados neste trabalho.	68

LISTA DE ABREVIÇÕES E SIGLAS

MMA	Metacrilato de metila
MAA	Ácido metacrílico
BA	Acrilato de butila
SDS	Dodecil sulfato de sódio
SLES	Lauril éter sulfato de sódio
APS	Persulfato de amônio
Ác. Asc.	Ácido ascórbico
TBHP	Hidroperóxido de terc-butil
DLS	Espalhamento dinâmico de luz
HRTEM	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
SBF	Fibra de proteína da soja
BR46	Basic Red 46
N _p	Número de partícula
CMC	Concentração micelar crítica
Bé	Graus de Baumé
ELS	Espalhamento de luz eletroforético

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVO	18
2.1. OBJETIVO GERAL	18
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1. POLÍMEROS.....	19
3.2. CLASSIFICAÇÃO DOS POLÍMEROS.....	20
3.2.1. Classificação por estrutura	20
3.2.1.1. Polímeros de adição	20
3.2.1.2. Polímeros de condensação.....	21
3.2.2. Homopolímeros e copolímeros.....	22
3.2.3. Natureza do polímero	23
3.2.4. Estados físicos dos polímeros e propriedades mecânicas	24
3.2.4.1. Estados físicos dos polímeros.....	24
3.2.4.2. Propriedades Mecânicas.....	25
3.2.5. Mecanismos de polimerização.....	26
3.2.5.1. Polimerização em etapas.....	27
3.2.5.2. Polimerização em Cadeia	29
3.3. MÉTODOS DE POLIMERIZAÇÃO.....	31
3.3.1. Polimerização em massa.....	32
3.3.2. Polimerização em solução.....	32
3.3.3. Polimerização em suspensão.....	33
3.3.4. Polimerização em dispersão.....	33

3.3.5. Polimerização em emulsão.....	33
3.4. FIBRAS TEXTÊIS E PROCESSO DE TINGIMENTO	39
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	43
4.1. MATERIAIS UTILIZADOS.....	43
4.2. SÍNTESE DOS NANOLÁTICES.....	45
4.3. CARACTERIZAÇÃO	47
4.3.1. Gravimetria	47
4.3.2. Espalhamento dinâmico de luz (DLS).....	47
4.3.3. Titulação condutométrica.....	49
4.3.4. Tensiometria	50
4.3.5. Análise por espectroscopia de absorção no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	51
4.3.6. Morfologia do nanolátex	52
4.3.7. Temperatura de transição vítrea.....	53
4.4. PREPARO E TINGIMENTO DO TECIDO	53
4.4.1. PREPARAÇÃO DO TECIDO	53
4.4.2. Lavagem, alvejamento e funcionalização do tecido em malha.....	54
4.4.3. Tingimento dos tecidos.....	57
4.4.4. Caracterização dos tecidos tingidos	59
4.4.4.1. Colorimetria.....	59
4.4.4.2. Análise Termogravimétrica (TGA).....	59
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
5.1. Efeito da composição monomérica	60
5.2. Efeito do tipo de surfactante.....	67
5.3. Efeito do tipo de iniciador	68

5.4. FTIR do tecido em malha de soja tratada e não tratada com nanolátex.	70
5.5. Análise do processo de tingimento	71
5.6. Análise termogravimétrica (TGA)	75
6. Conclusão	78
7. REFERÊNCIAS	79

1. INTRODUÇÃO

Látex é uma dispersão coloidal de partículas poliméricas em meio aquoso, podendo ser natural ou sintético (ANDERSON; DANIELS., 2003). Um dos processos mais utilizados para produção dessas dispersões é a polimerização em emulsão (ASUA, 2007). Uma típica polimerização em emulsão engloba monômero(s), água, iniciador e surfactante. Todos os componentes dessa formulação podem influenciar na taxa de formação das partículas do polímero, determinando assim, seu tamanho, estabilidade coloidal e as propriedades finais do látex.

Os monômeros (no geral, hidrofóbicos) são estabilizados na água por meio de moléculas de surfactantes. Surfactantes são moléculas anfifílicas, ou seja, possuem uma parte hidrofóbica e uma parte hidrofílica (MYERS, 2006). Os surfactantes adsorvem na superfície das gotas de monômeros, estabilizando-as, e evitando que elas coalesçam e que ocorra separação de fases. A polimerização tem início com a adição de um iniciador (que pode ser um radical livre, cátion ou ânions) podendo ser iniciado termicamente, por reação redox ou radiação. Esses iniciadores formam radicais que são normalmente solúveis na fase aquosa, sendo assim muito hidrofílicos para entrarem nas micelas inchadas com monômeros. Deste modo, os radicais se propagam pela fase aquosa e crescem, e quando se tornam suficientemente hidrofóbicos pela adição de monômeros (oligoradicaís), eles se tornam capazes de entrar nas micelas de monômero, formando as primeiras partículas, e dentro das micelas ocorrerá a propagação e terminação das partículas (ASUA, 2004) .

A maioria dos látices convencionais possuem tamanhos de partícula compreendidos entre 80 e 250 nm e encontram aplicações em diversas áreas, tais como adesivos, biomédica, revestimentos de superfície, aditivos para têxteis, anticorrosivos e outras áreas (LIU, HAI-FENG. MING-SHUANG SHENG, ZHAO-JI PAN, DA-JIAN QIU, 2008; MADER et al., 2011; XU et al., 2017; ZHENG; GAO; ã, 2005). Entretanto, nos últimos anos, látices com tamanhos de partícula menor que 50 nm (NUNES; ASUA, 2013) nanolátices - vêm recebendo grande interesse da comunidade científica e indústria devido às diversas

vantagens encontradas quando comparados aos látices convencionais, como transparência, maior área superficial e, conseqüentemente, maior disponibilidade de grupos funcionais na superfície das nanopartículas (MADER et al., 2011).

Os nanolátices podem ser obtidos por polimerização em microemulsão, miniemulsão ou em emulsão (em descontínuo ou semicontínuo) (BHAWAL; POKHRIYAL; DEVI, 2002; SMEETS; MCKENNA, 2012; ZHANG; ZHAN; CHEN, 2006). No processo semicontínuo, alguns reagentes como os monômeros são adicionados ao reator ao longo de toda a reação.

Na microemulsão, para conseguir partículas pequenas, geralmente usa-se uma grande quantidade de surfactantes com cosurfactantes (YOU et al., 2019), o que pode se tornar um problema em algumas de suas aplicações. Em alguns casos, o aumento da concentração do surfactante afeta a sensibilidade do filme formado à água (NUNES; ASUA, 2013), diminuindo assim seu desempenho. Outro fator de extrema importância na produção de microemulsão na indústria é o gasto com essa técnica, já que se utiliza muito surfactante e álcool como cosurfactante, encarecendo o processo. Assim, a polimerização em emulsão semicontínua se mostra uma excelente técnica para obter nanolátices com baixa concentração de surfactantes, sem cosurfactantes e boa estabilidade coloidal (BHANVASE et al., 2014; PUIG; RABELERO, 2016)

Polímeros são bastantes utilizados na indústria têxtil, seja para melhorar a solidez de corantes reativos (XIE; HOU; ZHANG, 2006) ou para melhorar as propriedades como solidez da cor, suavidade ou desbotamento (SHIAU-YIN P. C., 2011). Trabalhos com usos de látex para o tingimento (EL-GHAFFAR; KANTOUCH; MAHMOUD, Z., 2014; ELGAMMAL; SCHNEIDER; GRADZIELSKI, 2015; GUAN et al., 2014; SHI; HE; LU, 2020) e estamperia (GAO et al., 2014, 2016) de materiais têxteis vêm sendo reportados há anos. Assim, estudar as propriedades do látex e sua funcionalização no tecido torna-se de extrema importância. Normalmente, o látex forma uma fina camada de filme que fará a interação entre o pigmento ou corante com a fibra do tecido. Assim, quanto maior for a área superficial e a carga das partículas de látex, melhor será a interação entre o tecido e as moléculas dos corantes/pigmentos (ALTAY, B. N. et al., 2017). Para favorecer a adesão, as partículas de látex são normalmente produzidas pela (co)polimerização de monômeros insaturados, como acrilato de butila,

acrilato de etila, metacrilato de metila, entre outros, devido à baixa temperatura de transição vítrea obtida. Uma vez que, uma baixa temperatura de transição vítrea gera uma baixa temperatura mínima de formação de filme (MFFT) proporcionando uma melhor adesão. Entretanto, o surfactante utilizado na polimerização pode ter um impacto negativo nas propriedades do tecido tingido, e. g., solidez da cor e tacto do tecido (GAO et al., 2014). Apesar destas desvantagens, poucos trabalhos na literatura envolvem a utilização de baixas concentrações de surfactante na produção de látices poliméricos para aplicação no tingimento e estamparia de materiais têxteis.

Desta forma, este trabalho tem como objetivos sintetizar nanolátices com baixa concentração de surfactante através da polimerização em emulsão em semicontínuo visando obter látices com pequeno tamanho de partícula (<50 nm) e com alta carga superficial e avaliar sua potencial aplicabilidade como modificador de superfície no tingimento com um corante catiônico, Basic Red 46 (BR46), em fibras de proteína da soja.

2. OBJETIVO

2.1. OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como principal objetivo desenvolver nanolátices que possam ser utilizados como modificadores de superfície que promovam uma melhor interação entre a fibra de proteína de soja com o corante catiônico Basic Red 46.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O trabalho em questão terá os seguintes objetivos específicos:

- ✓ Sintetizar nanolátices pela técnica de polimerização em emulsão semicontínua visando obter um pequeno tamanho (menor que 50 nm) de partícula utilizando baixa concentração de surfactante (2% em relação aos monômeros) em relação a outras técnicas de polimerização;
- ✓ Caracterizar os nanolátices formados por diversas técnicas de caracterização que venham ajudar a elucidar todo processo de polimerização.
- ✓ Entender a influência da formulação nas características finais do polímero.
- ✓ Avaliar a eficiência do nanolátex como aditivo no processo de tingimento do tecido em malha de fibra de soja com BR46.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. POLÍMEROS

Polímeros são macromoléculas com alta massa molar, formadas pela repetição de segmentos ao longo da cadeia. Essas unidades de repetidas são chamadas de *meros*, daí o nome *poli* (muitos) e *meros* (unidade repetida). As moléculas que servirão como blocos (meros) para a polimerização são chamadas de monômeros, que se ligam por ligações covalentes (ODIAN, 2004). Por ser um conjunto de dezenas, milhares, dezenas de milhares ou até mesmo milhões de moléculas, os polímeros possuem diversas características que não estão presentes em outras substâncias (BILLMEYER; WILEY, 1984).

Há várias formas de classificar os polímeros, tornando-se um pouco complicado classificá-los. As duas mais comuns se baseiam em dividir os polímeros por sua estrutura ou por seus mecanismos de polimerização. Quando comparamos por sua estrutura, o polímero pode ser classificado por adição ou condensação. Em relação ao seu mecanismo de polimerização, o mais comum, é classifica-los como em cadeia ou em etapas. A maioria dos polímeros formados por condensação são produzidos em etapas, e os polímeros formados por reação em cadeia são produzidos em grande parte por adição. Desta forma, muitas vezes os termos adição e cadeia ou etapas e condensação são usados como sinônimos, embora seja um equívoco usá-los como sinônimos (ODIAN, 2004). Outras formas de classificação são baseados em outros aspectos dos polímeros, como: ocorrência (natural ou sintético), arquitetura da cadeia linear, ramificado ou reticulado, variedade de meros em sua composição (homopolímero ou copolímero), arranjo de átomos na cadeia (isotático, sindiotático ou atático), fusibilidade (termoplásticos ou termorrígidos) e características mecânicas (elastômeros, plásticos e fibras) (CANEVAROLO J., 2006). Uma breve explanação sobre algumas dessas classificações será descrita a seguir.

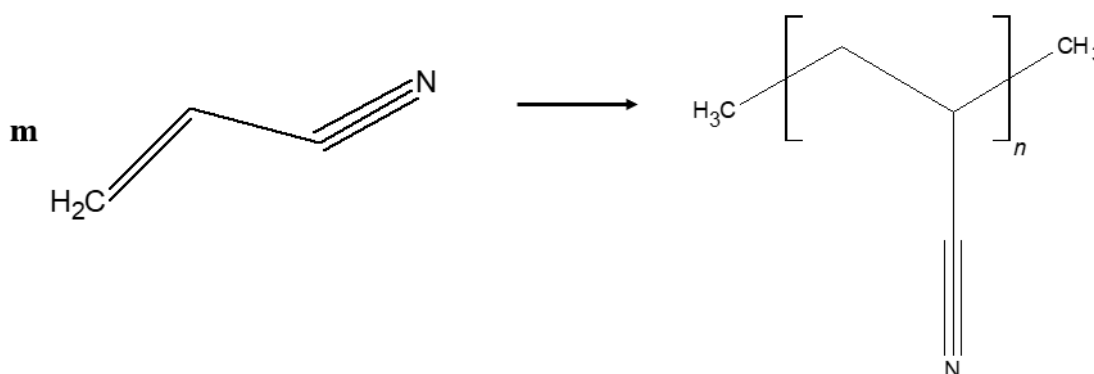
3.2. CLASSIFICAÇÃO DOS POLÍMEROS

3.2.1. Classificação por estrutura

3.2.1.1. Polímeros de adição

De acordo com Carothers (ODIAN, 2004) polímeros de adição são aqueles em que em sua polimerização há somente o polímero como produto, não havendo liberação de pequenas moléculas, como exemplo, a água. Além disso, as unidades repetidas, meros, têm composições parecidas com as dos monômeros de origem. Os monômeros contendo o grupo vinil ($R_2C=CR_2$) são basicamente os mais usados na polimerização em adição. Neste tipo de polimerização, ocorre uma cisão homolítica da ligação π que irá ligar-se a outras moléculas. A figura 1 mostra um exemplo básico deste tipo de polimerização. Embora exista grupos (heteroátomos) neste tipo de polímero, eles se encontram no grupo lateral e não na cadeia principal. Desta forma, só há carbonos na cadeia principal, sendo essa uma característica dos polímeros de adição.

Figura 1 – Exemplo de polimerização por adição da acrilonitrila.



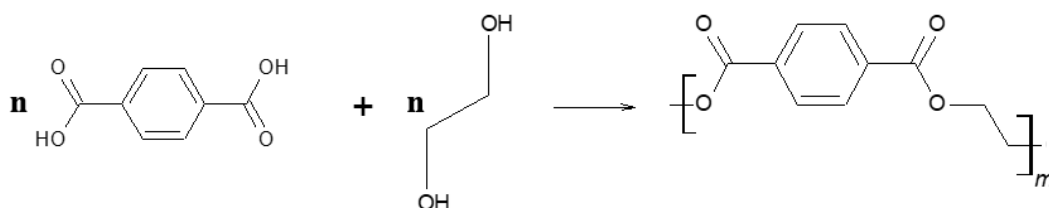
Fonte: Adaptado de Odian (2004).

3.2.1.2. Polímeros de condensação

Os monômeros polifuncionais são a base para a formação dos polímeros por condensação. Entre os grupos funcionais, podem-se citar os grupos álcoois, ácidos carboxílicos, aminas, aldeídos, isocianatos entre outros. Esses grupos reagem entre si através de uma reação de condensação, reação que permite o crescimento da cadeia polimérica e a formação de uma molécula de baixa massa molar, como água, por exemplo. Como há formação de uma molécula pequena, conseqüentemente, a estrutura do mero é diferente do(s) monômero(s) de origem, sendo essa diferença a molécula pequena gerada. Outra característica desses polímeros é a presença de heteroátomos na cadeia principal do polímero, diferentemente da maioria dos polímeros de adição.

A síntese do poli(tereftalato de etileno), o famoso PET, é um exemplo bem conhecido da polimerização em condensação. A figura 2 mostra a equação da polimerização do PET, que é obtida a partir da reação do etileno glicol com o ácido tereftálico (SCHEIRS, JOHN., LONG, 2006).

Figura 2 – Exemplo de polimerização por condensação do poli(tereftalato de etileno), PET



Fonte: Adaptado de (AL-SABAGH et al., 2016)

3.2.2. Homopolímeros e copolímeros

Há também definições para os polímeros quanto aos tipos diferentes de monômeros usados em suas polimerizações. Desta forma, os polímeros sintetizados com um único monômero recebem o nome de homopolímeros e, quando há mais de um, copolímeros. Os copolímeros por sua vez, podem ser classificados como em bloco, aleatório, graftizado ou alternado, como representados na figura 3. No copolímero em bloco, há a formação de um bloco de um mesmo mero, que alterna com outros blocos, formados por outro(s) tipo(s) de mero(s). No copolímero aleatório, não há uma ordem, assim os meros estão distribuídos ao acaso. Os copolímeros alternados se caracterizam por terem os diferentes meros distribuídos de forma alternada (CANEVAROLO J., 2006).

Figura 3 – Representação da estrutura genérica dos copolímeros.

a) bloco

-----A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-C-C-C-C-C-C-C-A-A-A-A-A-----

b) aleatório

-----A-B-C-A-A-C-C-C-A-A-B-C-B-A-A-C-B-C-A-C-B-C-A-C-C-----

c) alternado

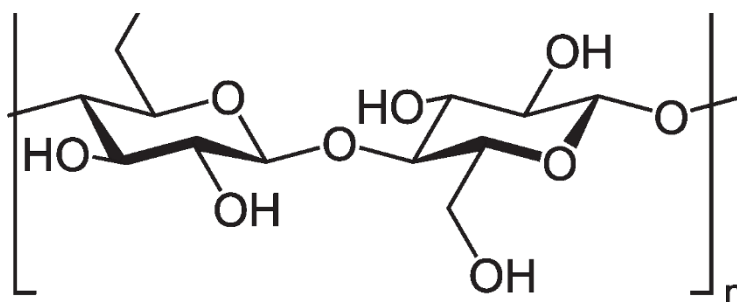
-----A-B-C-A-B-C-A-B-C-A-B-C-A-B-C-A-B-C-A-B-C-A-B-A-B-C-----

Fonte: Adaptado de (Canevarolo Jr., 2006)

3.2.3. Natureza do polímero

Com relação à origem dos polímeros, eles podem ser classificados em: polímero natural e sintético. Os naturais, como o nome já diz, são os polímeros encontrados na natureza, como a celulose, o amido, a quitosana, entre tantos outros (ARAVAMUDHAN et al., 2014). Eles são usados amplamente na indústria têxtil, farmacêutica, biomédica, petróleo, e tantas outras áreas. A figura 4 mostra a estrutura polimérica da celulose, o polímero natural mais abundante da Terra.

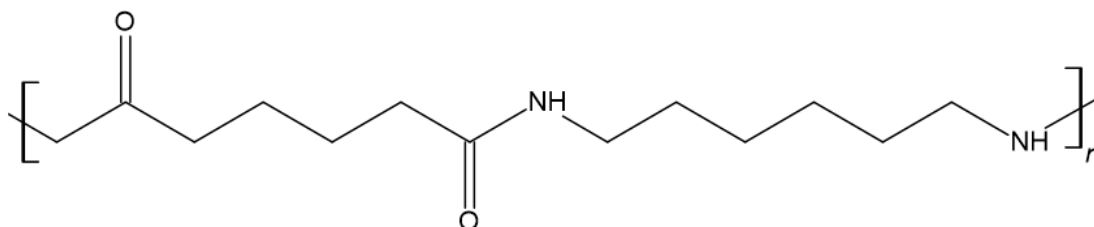
Figura 4 - Estrutura química da celulose.



Fonte: Adaptado de (SOLOMONS; FRYHLE, 2011).

Os polímeros sintéticos são aqueles produzidos pelo homem para as mais diversas finalidades. Dentre eles, vale destacar: PET, PVC, ABS, PS, Nylon, e Teflon, que são indispensáveis para a vida moderna. Assim, a crescente procura e demanda por materiais cada vez mais resistentes e menos poluentes tem proporcionado o desenvolvimento e pesquisa de novos polímeros (sintéticos em sua maioria) a serem cada vez mais investigados. Os polímeros sintéticos começaram a ser produzidos no século XIX, mas foi durante o século XX que sua produção cresceu rapidamente, sendo hoje muito mais comercializados que os naturais (RAWN, 2015). A figura 5 mostra a estrutura do nylon 6,6, o nylon é um dos polímeros sintético mais produzido no mundo (Plastic insight, 2020).

Figura 5 - Estrutura química do nylon 6.6.



Fonte: Adaptado de Odian (2004).

3.2.4. Estados físicos dos polímeros e propriedades mecânicas

3.2.4.1. Estados físicos dos polímeros

As cadeias poliméricas podem ser lineares, ramificadas ou reticuladas. Assim, as posições das cadeias em relação umas às outras irão variar, o que permite que os polímeros apresentem regiões cristalinas (partes com alta organização das cadeias) e/ou amorfas (sem organização). Portanto, a forma que as cadeias estão organizadas determinará a temperatura das diferentes transições térmicas. Essas transições são de extrema importância nas propriedades dos materiais. Dentre elas, vale destacar a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão da parte cristalina dos polímeros (T_m). A T_g é a temperatura em que a parte amorfa do polímero passa de um estado duro e rígido para um estado borrachoso e mole, enquanto a T_m é a temperatura na qual a parte cristalina do polímero se funde. Os polímeros podem ter ambas as transições ou somente uma, dependendo se ele é totalmente amorfo ou semicristalino. Os polímeros com as transições vítreas acima da temperatura ambiente são chamados de polímeros duros, os que estão abaixo são chamados de polímeros moles (URBAN; TAKAMURA, 2002). Assim, é de

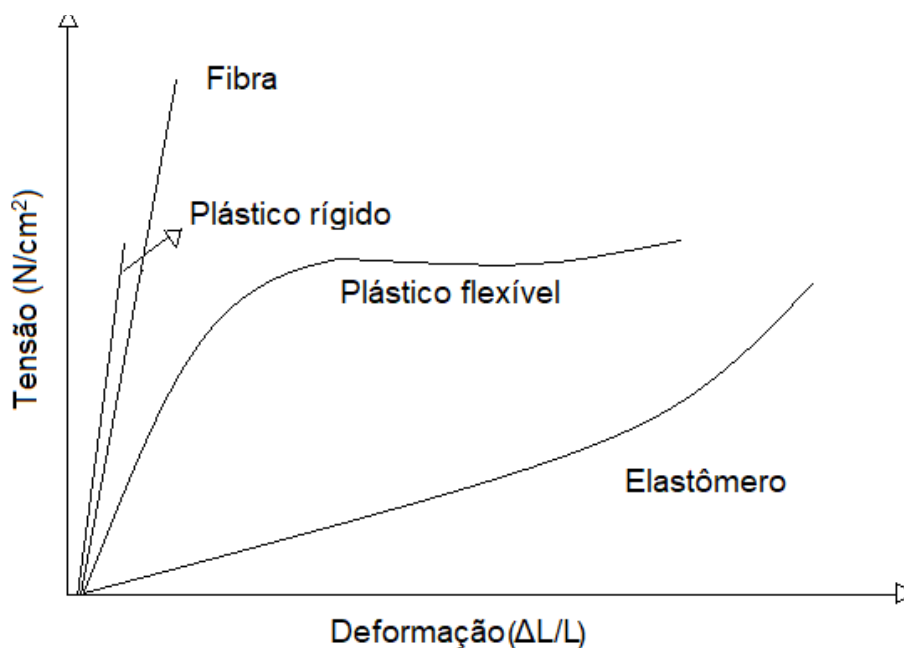
extrema importância o conhecimento da T_g do polímero, uma vez que as aplicações dos polímeros dependem de suas características físico-químicas.

3.2.4.2. Propriedades Mecânicas

A característica mecânica dos polímeros é primordial na hora de estudá-los. O estudo das deformações dos materiais quando estão sob ação de uma tensão classifica os polímeros como: fibra, plástico rígido, plástico flexível e elastômero (ODIAN, 2004). Fatores como grau cristalinidade, reticulação, temperatura de transição vítrea e temperatura de fusão irão determinar quais propriedades mecânicas o polímero possuirá. A figura 6 mostra a relação entre tensão e deformação nos polímeros.

Os elastômeros são polímeros com baixo grau de reticulação e cristalinidade, portanto baixa T_g . Sua deformação ocorre sem grande resistência inicialmente, mas aumenta um pouco com o aumento da deformação. Por outro lado, as fibras são polímeros com um alto grau de cristalinidade, assim como, força secundária forte. Portanto, tem uma alta resistência a deformação. Os plásticos flexíveis têm propriedades entre os elastômeros e fibras, com um grau médio para alto de cristalinidade, e ampla faixa de T_g e T_m . Ao contrário do que ocorre nos elastômeros, nos plásticos flexíveis há um certo ponto onde a deformação é irreversível. Os plásticos rígidos são polímeros amorfos bastante reticulados, desta forma têm uma alta resistência à deformação. Logo, é necessária uma alta tensão para fazer uma pequena deformação antes de rompê-lo (ODIAN, 2004).

Figura 6 - Curva de tensão versus deformação para diferentes tipos de polímeros.



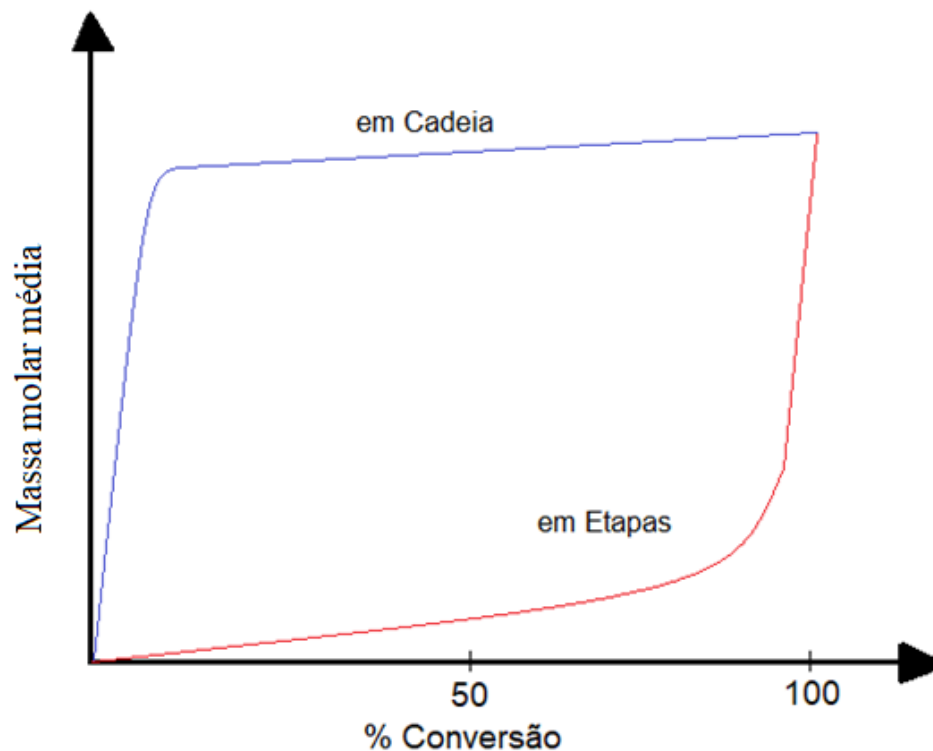
Fonte: Adaptado de Lucas (2001).

3.2.5. Mecanismos de polimerização

A caracterização do polímero por meio do seu mecanismo é uma das mais usadas na literatura. Esta classificação é usualmente dividida em dois mecanismos: polimerização em etapas e em cadeia. As diferenças entre ambas são muitas, desde o tamanho do polímero, que é dependente do grau de conversão, como as espécies que reagem entre si. Posteriormente, cada uma delas será levemente abordada. A figura 7 mostra um exemplo da diferença entre ambos os mecanismos. Nela é possível observar um gráfico da conversão versus a massa molar do polímero para os dois mecanismos. É possível notar que polímeros com massa molar mais alta são formados mais rapidamente via

polimerização em cadeia, enquanto que o processo em etapas gera polímeros com alta massa molar só no final do processo (MANO; MENDES, 2004).

Figura 7 - Dependência da massa molar com a conversão em função do tipo de mecanismo de polimerização.

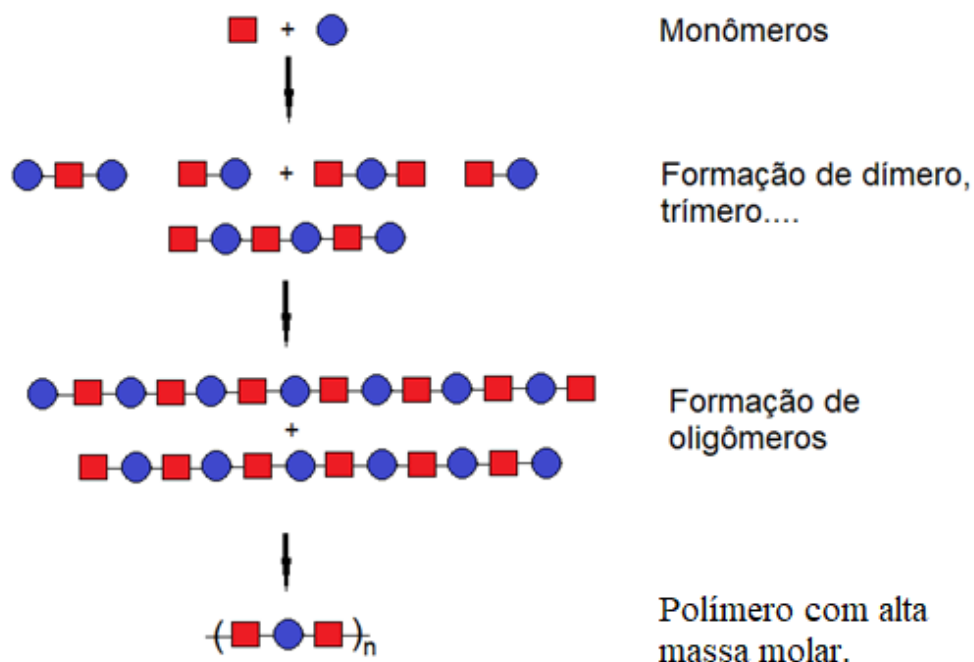


Fonte: Adaptado de Odian (2004)

3.2.5.1. Polimerização em etapas

Na polimerização por etapas o crescimento do polímero ocorre de forma lenta por ser uma reação que ocorre gradualmente, ou melhor, em etapas. Os monômeros de diferentes grupos funcionais podem reagir a qualquer momento, fazendo com que o crescimento ocorra de forma aleatória. Para obter uma alta massa molar é necessário ter uma alta conversão, a massa molar aumenta durante toda a reação (STIILE, 1981). A figura 8 mostra um esquema representando a formação de algumas espécies durante a polimerização (BOSSION et al., 2019).

Figura 8 – Esquema representando o mecanismo de crescimento da cadeia polimérica na polimerização em etapas.



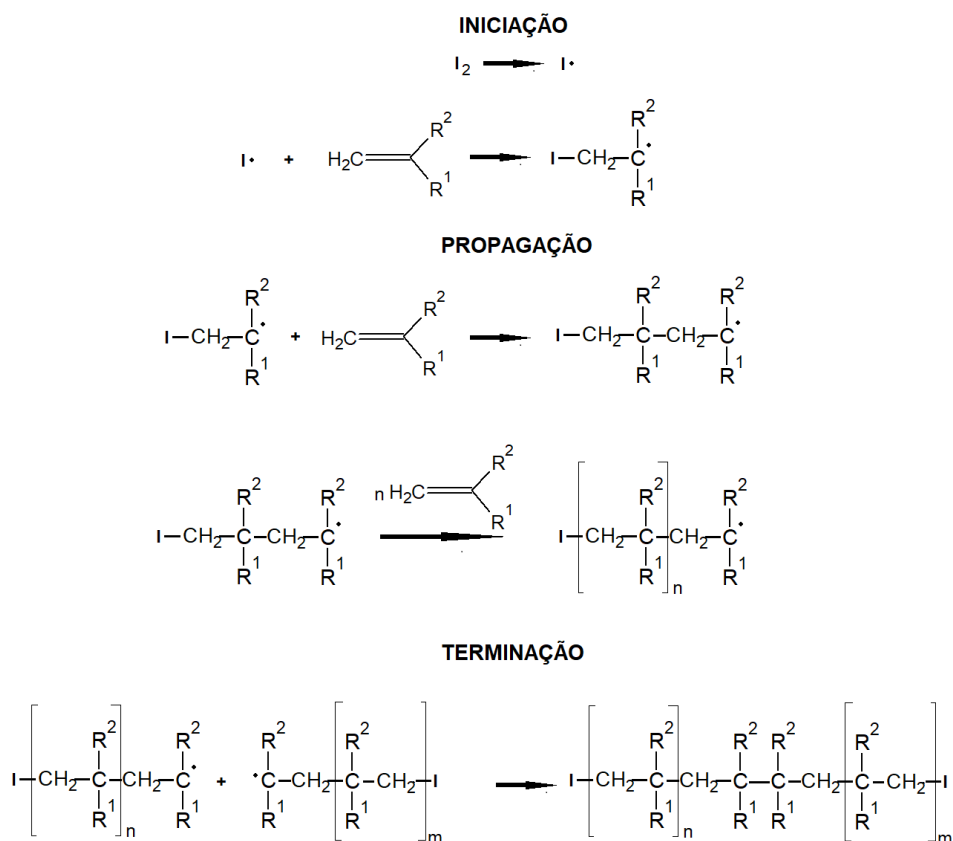
Fonte: Adaptado de Bossion (2019).

Os monômeros desaparecem rapidamente na polimerização por etapa, já que ocorre formação de dímeros, trímeros, entre outros. Estes, por sua vez, reagem entre si gerando estruturas cada vez maiores, gerando o polímero resultante.

3.2.5.2. Polimerização em Cadeia

Na polimerização em cadeia uma alta massa molar é obtida no início da reação, além dos monômeros estarem presentes durante toda reação ou até 100 % de conversão ser alcançada. As etapas presentes na polimerização em cadeia estão ilustradas na figura 9. A polimerização em cadeia é dividida em 3 partes: iniciação, propagação e terminação (DENISOV; DENISOVA; POKIDOVA, 2003).

Figura 9 - Etapas da polimerização em cadeia.

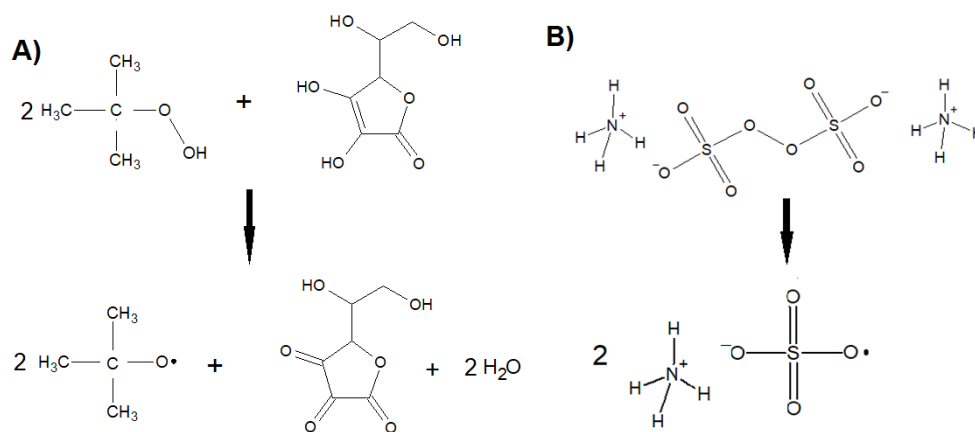


Fonte: Adaptado de Desinov (2003).

Na iniciação, o iniciador torna-se reativo pela abertura de sua ligação π , formando espécies químicas que se unem ao monômero dando início à polimerização. O iniciador é uma espécie que pode ser um radical livre, um ânion

ou cátion que pode ser ativado de diferentes maneiras: termicamente, por reações redox e por radiação. Daí em diante ocorre a propagação, onde mais monômeros são adicionados rapidamente à cadeia. A figura 10 mostra dois exemplos de iniciadores (utilizados neste trabalho): o persulfato de amônio (APS), e o par redox composto de ácido ascórbico (Ác. Asc.) e peróxido de tert-butil (TBHP) (BILGIN, S., RADMILA, T., ASUA, 2017). Para ambos os iniciadores, ocorre a formação de radicais livres que possibilitam a iniciação da polimerização.

Figura 10 – Reação de formação de radicais livres para o par redox TBHP/Ac. Asc. (A) e para o iniciador térmico APS (B).



Fonte: Adaptado de Bilgin (2017).

Uma vez que ocorre a iniciação, a reação de propagação ocorre até que todas as unidades de monômeros tenham sido consumidas ou que ocorra terminação. Em qualquer instante da reação é possível observar a presença de monômeros e de cadeias com alta massa molar em crescimento (ODIAN, 2004). A terminação pode ocorrer de três formas: por combinação, por desproporcionamento e por transferência de cadeia. A figura 9 ilustra a terminação por combinação. Nela, os dois centros estão próximos o suficiente para fazer uma ligação C-C. Este tipo de terminação gera polímeros de alta massa molar e é difícil de ocorrer em radicais que contenham grupos substituintes volumosos. Nestes casos, existe uma maior probabilidade de que

ocorra a terminação por desproporcionamento, na qual ocorre uma transferência intermolecular de um átomo de H do carbono cauda do mero posicionado na ponta ativada de uma cadeia radical para o carbono cabeça do mero posicionado na ponta ativada da outra cadeia radical, formando um terminal de cadeia com grupo vinil insaturado. Exemplos de polímeros que sofrem este tipo de terminação são o poliestireno e o poli(metacrilato de metila). Por sua vez, a terminação por transferência de cadeia pode acontecer de forma intra e intermolecular. Na reação intramolecular, a cadeia polimérica em crescimento se dobra sobre si mesma e transfere um hidrogênio de sua própria cadeia para o quinto átomo de carbono a partir do carbono terminal, desativando o radical livre da ponta e gerando ramificações com grupos butil. Um exemplo de polímero que apresenta este tipo de terminação é o polietileno formado a altas pressões. Na transferência intermolecular, ocorre a transferência de um próton de um ponto qualquer de uma outra cadeia, interrompendo o seu crescimento. Consequentemente, pode ocorrer formação de ramificações longas pela adição de mais monômero ao meio reacional. Em processos de polimerização em cadeia nos quais se deseja controlar a massa molar, é possível empregar agentes de transferência de cadeia externos que transferem átomos para o centro ativo, interrompendo o crescimento da cadeia (CANEVAROLO J., 2006; CHERN, 2008).

3.3. MÉTODOS DE POLIMERIZAÇÃO

Os métodos de síntese dos polímeros são variados, dentre os mais usados industrialmente são: polimerização em massa, polimerização em solução, polimerização em fase gasosa, polimerização em suspensão, polimerização em dispersão, polimerização em lama e polimerização em emulsão (ASUA, 2007). Alguns desses métodos serão brevemente descritos.

3.3.1. Polimerização em massa

A polimerização em massa é a mais simples das técnicas no quesito formulação, porque envolve apenas monômeros e iniciador/catalisador. Pode seguir tanto por mecanismos de polimerização em etapas quanto por cadeia (CHEREMISINOFF, 2001). São exemplos de polímeros usualmente obtidos por esse processo: o polietileno de baixa densidade (PEBD) e o poli(tereftalato de etileno) (PET). Uma das vantagens desta técnica é capacidade de obter polímeros com alta pureza. No entanto, esta técnica requer bom controle de temperatura e um eficiente sistema de agitação dado que a reação de polimerização é exotérmica e a viscosidade do meio aumenta rapidamente a conversões relativamente baixas (ODIAN, 2004).

3.3.2. Polimerização em solução

A polimerização em solução ocorre em um meio homogêneo, onde tanto os monômeros e os iniciadores quanto o polímero formado são solúveis no solvente. Uma das vantagens da polimerização em solução é o controle da temperatura, já que é possível adicionar ou retirar solvente do meio (BILLMEYER; WILEY, 1984). Outras vantagens são a possibilidade de obter polímero com alto teor de pureza, por meio de evaporação do solvente, e o controle da massa molar do polímero formado. Porém, esta técnica possui algumas desvantagens como: transferência de cadeia para o solvente, dificuldade de recuperação de solvente e reação mais lenta que polimerização em massa. Exemplos de polímeros produzidos em solução são o poli(acetato de vinila) e a poliacrilonitrila (ODIAN, 2004).

3.3.3. Polimerização em suspensão

Diferentemente da polimerização em massa e em solução, a polimerização em suspensão ocorre em um meio heterogêneo, composto pelo solvente, monômeros, iniciador e algumas vezes estabilizantes. O processo consiste em usar iniciador e monômeros com baixa solubilidade na fase contínua. Desta forma, a polimerização se inicia e ocorre dentro da gota de monômeros (BROOKS, 2010). Há semelhanças entre a polimerização em suspensão e outras técnicas. O mecanismo de polimerização mais comum neste processo é em cadeia, com uma cinética de polimerização similar à da polimerização em massa. Os tamanhos finais das partículas poliméricas são muito parecidos com os tamanhos das gotículas de monômeros usadas na polimerização, entre 500 a 1200 μm (ODIAN, 2004; SANTOS, J.C., LOPES, N.C., REIS, 2008), o que permite uma fácil separação do polímero. Muitos produtos são fabricados através desta técnica, como, por exemplo, o poli(cloreto de vinila) (PVC) e o poliestireno (ARSHADY, 1992).

3.3.4. Polimerização em dispersão

Na polimerização em dispersão inicialmente há um sistema homogêneo, composto por monômeros, iniciador, solvente e estabilizadores que são miscíveis no meio. O processo de iniciação ocorre de forma homogênea e, ao decorrer da polimerização, o polímero formado torna-se insolúvel no meio. Os tamanhos de partícula (entre 1 e 10 μm) são intermediários entre os obtidos pela polimerização em suspensão e pela polimerização em emulsão, podendo em alguns casos sofrer precipitação, como ocorre na polimerização em suspensão (ASUA, 1996; ODIAN, 2004).

3.3.5. Polimerização em emulsão

A polimerização em emulsão é uma das técnicas mais usadas para produção de dispersões coloidais como o látex. Produtos como adesivos, tintas,

aditivos para papeis, fixadores e tantos outros são produzidos via polimerização em emulsão (ASUA, 2004). A polimerização em emulsão teve seu início no período da Segunda Guerra Mundial, com o objetivo de produzir borracha sintética a partir do estireno e butadieno (ODIAN, 2004), uma vez que a produção da borracha natural (poli-isopreno) a partir da seringueira (*Hevea brasiliensis* originária da América do Sul) havia sido comprometida devido à guerra (ROUTH, 2010). O termo polimerização em emulsão engloba vários processos como: polimerização em miniemulsão, polimerização em micro emulsão, polimerização em emulsão convencional e polimerização em emulsão inversa (ODIAN, 2004).

A técnica da polimerização em emulsão tem muitas vantagens quando se trata em taxa de polimerização. Nas demais técnicas, quando a taxa de polimerização aumenta há uma queda na massa molar (CHERN, 2006). Assim, é necessário diminuir a concentração do iniciador ou diminuir a temperatura. Para a polimerização em emulsão há possibilidade de obter polímeros com alta massa molar com alta taxa de polimerização. Outra vantagem neste processo é um menor problema com viscosidade do sistema reacional em comparação com as outras técnicas (ODIAN, 2004).

De modo geral, os látices são partículas poliméricas dispersas em meio aquoso com diâmetros de partículas na ordem de centenas de nanômetros (ROUTH, 2010). Quando estes látices são formados por partículas com o diâmetro menor que 50 nm, estas dispersões recebem o nome de nanolátices (SAJJADI, 2015). Os nanolátices possuem várias vantagens em relação ao látices convencionais, cujos tamanhos de partícula estão entre 80 e 250 nm, como melhor transparência, maior área superficial, maior probabilidade de grupos funcionais na superfície e maior facilidade na formação de filmes (MADER et al., 2011).

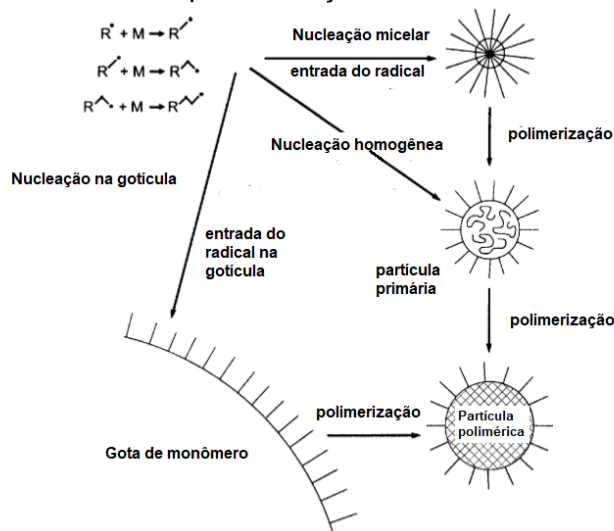
Os nanolátices são largamente produzidos via polimerização em micro emulsão, processo no qual usa-se uma grande quantidade de surfactante e cosurfactante para estabilizar as partículas (ZHENG; CAO; PAN, 2008). Outra forma de produção que tem ganhado bastante atenção é a polimerização em emulsão semicontínua (NUNES; ASUA, 2013), que apresenta a vantagem de produzir nanolátices com baixas concentrações de surfactante.

Na polimerização em emulsão convencional semicontínua, o sistema reacional é composto por monômeros, iniciador, emulsificante e água. Os

monômeros são geralmente pouco solúveis na fase aquosa, e são estabilizados por surfactantes em um sistema óleo/água (O/W). Os iniciadores por sua vez podem ser solúveis ou insolúveis em água (CHERN, 2008). O mecanismo de nucleação, ou melhor, o local onde ocorrerá a formação inicial das partículas, é um dos fatores mais importantes na síntese do látex (nanolátex), uma vez que será ele que determinará a distribuição do tamanho de partícula e a massa molar do polímero (CHERN, 2006). Na emulsão convencional semicontínua os monômeros usados na polimerização são adicionados aos poucos no reator, sendo essa adição feita ao longo de toda ou quase toda polimerização, ao contrário da emulsão convencional onde todos os monômeros são adicionados inicialmente no reator.

Inicialmente, o iniciador em meio aquoso sofre uma cisão homolítica (quando a reação é radicalar) e o radical formado reage com um elétron vindo de uma ligação π do grupo vinil do monômero. Essa reação em cadeia continua com a adição de outras moléculas de monômeros até formar um oligômero. O oligômero por ser hidrofóbico pode seguir três caminhos diferentes. Ele pode: (i) se combinar com outros radicais oligoméricos e formar uma partícula primária (nucleação homogênea), (ii) ele pode entrar em uma micela inchada com monômeros e continuar lá a reação de propagação (nucleação heterogênea) e (iii) entrar em uma gotícula de monômero e reagir com os monômeros lá presentes (ANDERSON; DANIELS., 2003). A figura 11 mostra os três tipos de nucleações que podem ocorrer em uma polimerização em emulsão.

Figura 11 – Esquema representando o mecanismo de nucleação de partícula na polimerização em emulsão.

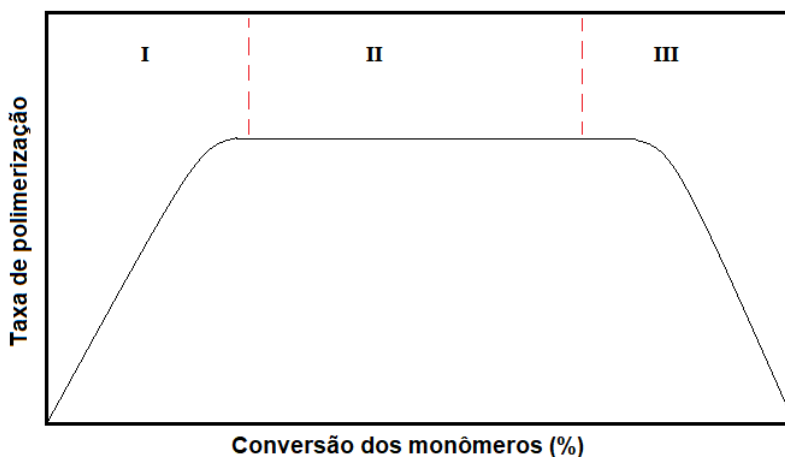


Fonte: Adaptado de Anderson, C.D.(2003)

Na emulsão convencional, a nucleação micelar é a mais comum, enquanto que na polimerização em miniemulsão, e em microemulsão o radical entra nas gotículas de monômeros, uma vez que essas gotículas têm um diâmetro menor (CHERN, 2006). O processo de polimerização pode ser dividido em três fases de acordo com a teoria de Harkins (HARKINS, 1947), como mostra na figura 12. Na primeira fase, ocorre a nucleação por meio de um dos mecanismos mencionados anteriormente. Nesta fase, o número de partículas e a taxa de polimerização aumenta devido à formação de novas partículas. É nesta fase que há um decaimento da concentração do surfactante abaixo da concentração micelar crítica (CMC) devido a suas moléculas serem usadas para estabilizar as novas partículas formadas, cessando assim a nucleação (ANDERSON; DANIELS., 2003). Na segunda fase, ocorre o crescimento das partículas pela difusão dos monômeros contidos nas gotículas de monômeros para às partículas poliméricas. A concentração de monômeros nas partículas em crescimento atinge seu máximo no início desta fase e permanece constante até o final, que ocorre quando as gotas de monômeros desaparecem. A última fase, por sua vez se caracteriza pela conversão dos monômeros restantes, causando

uma diminuição gradual na concentração de monômeros no meio reacional (EL-HOSHOUDY, 2018).

Figura 12 - Intervalos de polimerização em emulsão



Fonte: Adaptada de Chern (2006)

Vários fatores podem influir na cinética da polimerização que conseqüentemente alteram a taxa de polimerização, a massa molar e o tamanho de partícula do látex formado. A taxa de polimerização na partícula de polímero (R_p) por volume de água é definida como:

$$R_p = k_p [M]_p \frac{\bar{n}}{N_A} N_p \quad (\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}) \quad (1)$$

onde k_p é a constante de velocidade de propagação do monômero ($\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$), $[M]_p$ é a concentração de monômero na partícula de polímero (mol L^{-1}), \bar{n} é o número médio de radicais por partícula, N_p é o número de partículas por volume de água e N_A é o número de Avogadro (CHERN, 2008). Dentro das partículas a polimerização segue o mesmo mecanismo da polimerização em massa. No entanto, devido à compartimentalização de radicais característica da polimerização em emulsão, é possível simultaneamente aumentar a taxa de polimerização e a massa molar do polímero aumentando o número de partículas no meio.

Em 1948, Smith e Ewart (SMITH, W. V.; EWART, 1948) estudaram os fatores que afetam à cinética da reação de polimerização em emulsão em um

sistema em descontínuo (ou batelada) e encontraram que o número de partículas (N_p) na polimerização em emulsão é diretamente proporcional à concentração do surfactante elevada a 3/5 e a concentração do iniciador elevada a 2/4 (equação 2).

$$N_p = k \left(\frac{R_i}{\mu} \right)^{2/5} (a_s S)^{3/5} \quad (2)$$

Na equação 2, N_p é o número de partículas, a_s é área da superfície da partícula coberta por uma molécula de surfactante, S a concentração do surfactante, R_i a taxa de formação dos radicais e μ a taxa de crescimento volumétrico da partícula polimérica. μ é proporcional a \bar{n} e no modelo de Smith-Ewart, eles assumiram $\bar{n} = 0,5$, o que implica que a dessorção de radicais é negligenciável. Posteriormente, Sajjadi (SAJJADI, 2003) aplicou a teoria de Smith-Ewart para um sistema de polimerização semicontínua de monômeros, obtendo:

$$N_p \propto \left(\frac{R_i}{R_a} \right)^{2/3} (a_s S), \quad (3)$$

onde R_a é a taxa de adição dos monômeros ao reator. Assim, para o sistema em emulsão semicontínua é possível ter o controle dos números de partículas poliméricas formadas, controlando a que taxa pela qual os monômeros serão adicionados no reator, pela taxa de formação de radicais R_i , que dependerá do tipo de iniciador utilizado, da concentração do surfactante (S) e da área coberta por uma molécula de surfactante. Assim como no modelo de Smith-Ewart, este modelo assume que a taxa de nucleação de partículas é diretamente proporcional à taxa de geração de radicais.

Desta forma, este trabalho fará o uso da equação de Sajjadi para obter um alto valor de N_p e, conseqüentemente, um valor baixo de tamanho de partícula (dp), pelo controle da alimentação dos monômeros do meio reacional, sem fazer uso de uma alta concentração de surfactante (S). Para alcançar este objetivo, deve-se, portanto, minimizar a taxa de coagulação (equação 4)(CHERN; KU, 1996)

$$\frac{dN}{dt} = - \frac{k_{fast}}{W'} N^2 \quad (4)$$

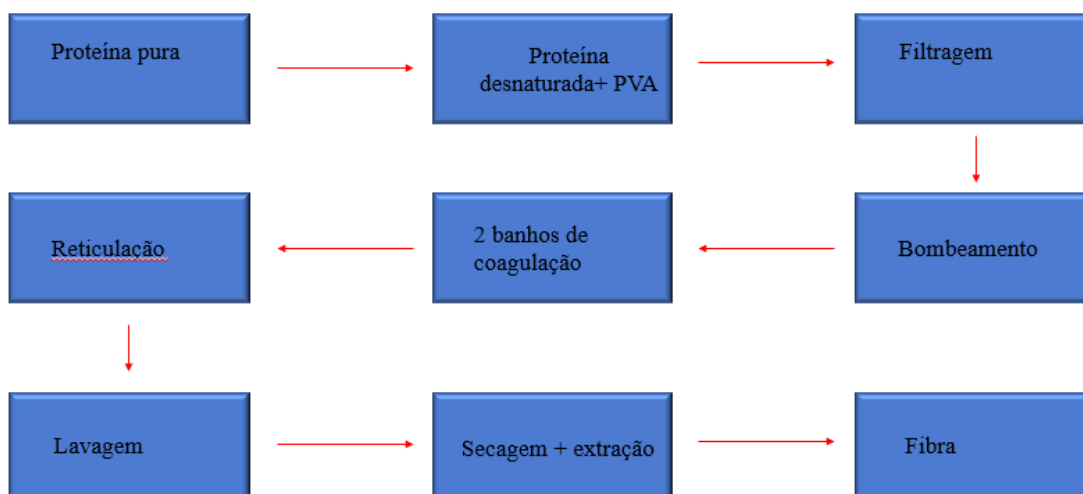
Onde dN/dt é a taxa de coagulação, k_{fast} a constante de smoluchowski, N a concentração das nanopartículas e W' o fator de Fuch's. Logo, um valor alto de W' pode diminuir a taxa de coagulação, o que manterá um sistema com alto número de partículas. Um alto valor de W' pode ser alcançado a partir de partículas com alta carga superficial. Essa condição pode ser obtida usando surfactantes iônicos, monômeros funcionais e iniciadores com cargas localizadas, contribuindo, assim, para uma boa estabilidade coloidal.

3.4. FIBRAS TEXTÉIS E PROCESSO DE TINGIMENTO

Dentre as fibras têxteis biodegradáveis que vêm ganhando espaço nas últimas décadas, vale destacar as fibras proteicas de soja (SBF). Esta fibra é largamente produzida por uma combinação do poli(álcool vinílico) (PVA) com soja regenerada da glicina (RIJAVEC; ZUPIN, 2011). É uma fibra ecologicamente “verde” e pode ser de origem de subprodutos das mais diversas fontes de proteínas, possuindo várias vantagens, tais como: resistência a bactérias naturais, boa adsorção de umidade, boa solidez a cores, além de permitir a possibilidade de ser misturada com outras fibras (OZGEN, 2012; POOLE; CHURCH; HUSON, 2009). Embora seja produzida desde as primeiras décadas do século passado, sua produção teve um aumento nos últimos anos devido à procura por materiais biodegradáveis, além do aumento da produção de soja (AVINC, OZAN., 2016).

A produção da fibra de soja a partir da proteína pura pode ser dividida em diversas etapas, como mostrado no esquema na figura 13.

Figura 13 – Esquema ilustrando as etapas na produção da fibra de soja a partir de proteína de soja.



Fonte: Adaptado de Vynias (2014)

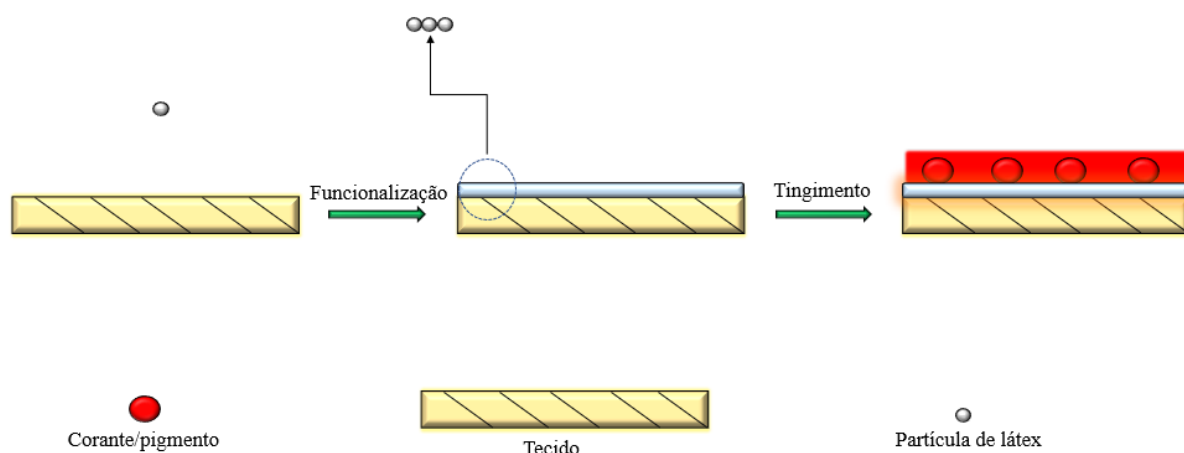
O processo começa com a desnaturação da proteína, seguida da adição do PVA. O PVA é adicionado com o intuito de melhorar a propriedade mecânica da fibra de soja como a resistência à tração. A desnaturação da proteína pode ser feita com solução básica, calor ou com uso de enzimas. Em seguida, são realizados a filtragem e o bombeamento da proteína com PVA. Os banhos para coagulação são preparados com soluções de sulfato de zinco, sulfato de amônia, ácido sulfúrico e água entre 50 a 70 °C. Na reticulação, normalmente usa-se formaldeído ou glutaraldeído. O processo de reticulação tem como objetivo melhorar as propriedades mecânicas da fibra. Os últimos passos são a lavagem, a secagem e a extração, obtendo-se assim a fibra pronta para ser transformada em malha (VYNIAS, 2011).

As fibras de proteína de soja têm entre 23 e 55% de aminoácidos em sua estrutura, sendo o ácido glutâmico e o aspártico os de maior teor (CHOI; KANG; YOON, 2005). Estes aminoácidos contêm muitos grupos $-NH_2$, $-COOH$ e $-OH$, o que os tornam capazes de estabelecer pontes de hidrogênio com diferentes espécies químicas. Trabalhos na literatura reportam que a funcionalização da SBF pode ser feita por meio dos grupos $-NH$, $-NH_2$, e $-OH$ da proteína (THAKUR et al., 2016; ZHAO; LU, 2015).

Naturalmente a fibra de soja tem uma coloração amarelada e seu tingimento é normalmente feito por meio de uso de corantes ácidos e reativos. Esses corantes contêm de um a três grupos sulfônicos, que tornam o corante solúvel em água, e grupos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, ketonimina, nitro e nitroso, que conferem uma ampla faixa de fixação e de coloração. Estes grupos tem vital importância no método de aplicação do corante em fibras proteicas, como lã e seda e em fibras de poliamida (GUARATINI; ZANONI, 2000), já que a fixação do corante no tecido ocorre por meio de interações entre o corante e os grupos $-NH$, NH_2 , SH , $-OH$ da proteína e $-OH$ do PVA (AVINC, OZAN., 2016; YILMAZ et al., 2015).

O uso de dispersões poliméricas para tingimento e estamparia de tecidos é muito comum na indústria têxtil. Por exemplo, quando se usa um pigmento com nenhuma interação com tecido, se faz necessário usar um fixador (um látex) que serve como adesivo entre a fibra do tecido e o pigmento (GAO et al., 2014), ou como agente modificante de superfície (PAN et al., 2016; ZHOU et al., 2018). Assim, é de extrema importância que o látex usado tenha uma boa interação tanto com o tecido quanto com o corante/pigmento. A figura 14 a seguir mostra um esquema que representa o processo de formação de filme do látex e sua interação com o pigmento e o tecido.

Figura 14 – Esquema representando o processo de formação de filme do látex e sua interação com o pigmento e o tecido.



Fonte: Autor (2020)

Os látices usados como fixadores nesse processo devem ter uma baixa temperatura de transição vítrea (T_g), que possibilita a formação de filme em temperatura abaixo da temperatura ambiente (GAO et al., 2016), além de ter uma alta área superficial com grande funcionalidade para obter uma melhor interação tecido-corante.

Como a produção de soja vem crescendo desde as últimas duas décadas, estudos envolvendo o uso de produtos para melhorar as características deste material são bastante relevantes. Poucos trabalhos na literatura envolvem estudos sobre fibras de proteína de soja (CAO; MENG; ZHAO, 2019; VYNIAS, 2010; VYNIAS; CARR, 2008). BR46 é um corante azo catiônico sintético muito utilizado na indústria têxtil (DENIZ; SAYGIDEGER, S. D., 2011). Porém, como muitos corantes sintéticos, a sua liberação pode causar danos ambientais. Assim, este problema vem atraindo a atenção de diversos pesquisadores que visam à remoção do excesso de BR46 de águas residuais (MOVAFEGHI, A., KATHAEE, A.R., TORBATI, S., LISAR, 2014).

Deste modo, o uso de nanolátices como agentes modificadores para melhorar o tingimento de SBFs foi explorado neste trabalho. Primeiramente, foi realizada a síntese de nanolátices acrílicos com baixa concentração de surfactante usando a polimerização em emulsão semicontínua. Posteriormente, o efeito da funcionalização do SBF com nanolátex no processo de tingimento usando BR46 como corante modelo foi investigado. É importante citar que até o presente momento nenhum trabalho com uso de nanolátex para melhorar o processo de tingimento da fibra de proteína de soja com o corante BR46 foi reportado.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. MATERIAIS UTILIZADOS

Os reagentes usados nas polimerizações, na caracterização dos produtos, na limpeza e no alvejamento dos tecidos, e no tingimento se encontram listados na tabela 1.

Tabela 1 - Reagentes e materiais usados nas etapas deste trabalho.

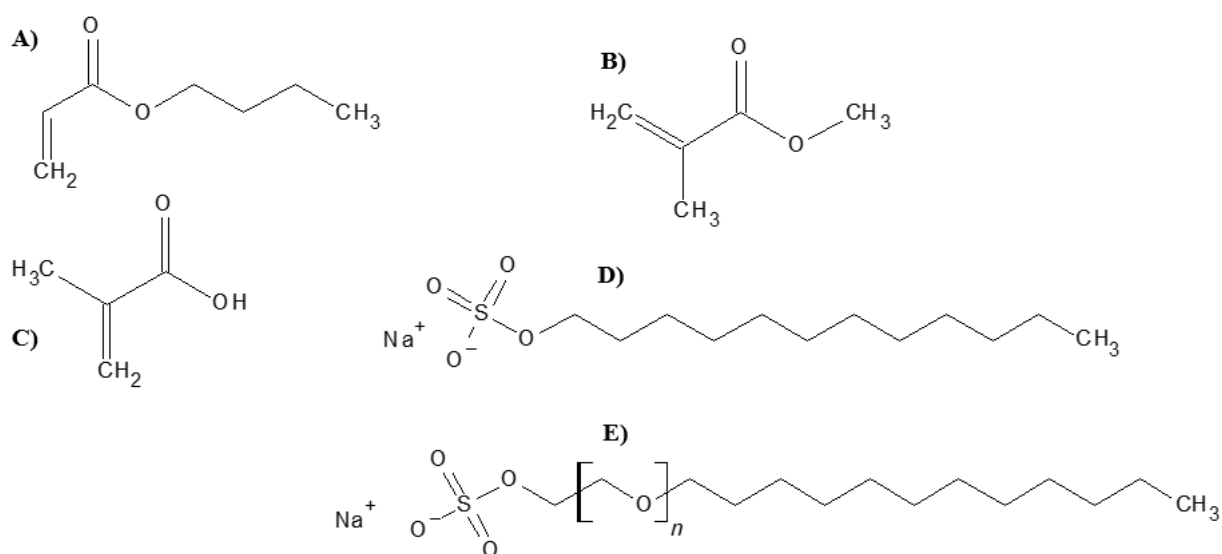
REAGENTES	PUREZA	FABRICANTE
Metacrilato de metila	99%	Sigma-Aldrich
Ácido metacrílico	99%	Sigma-Aldrich
Acrilato de butila	99%	Sigma-Aldrich
Persulfato de amônio	99%	Synth
Ácido ascórbico	-	Merck
Peroxido de tert-butil	70% em água	Merck
Hidroquinona	99%	Synth
Lauriléter sulf. de sódio	27% em água	Cosmo química
Dodecil sulfato de sódio	90%	Vetec
Renex 100	-	Oxitenos S.A.
Goldstab ox	-	Golden Technology
Basic red 46	-	Golden Technology
Acetona	99,5 %	Synth
Fibra de Soja	-	-

Fonte: Autor (2020).

Todos os reagentes foram utilizados como recebidos. Água bidestilada foi utilizada em todos os experimentos.

Na figura abaixo (figura 15), as estruturas químicas dos monômeros e surfactantes utilizados nas polimerizações são mostradas.

Figura 15 - Estruturas químicas do BA(A), MMA (B), MAA (C), SDS (D), E SLES (E).

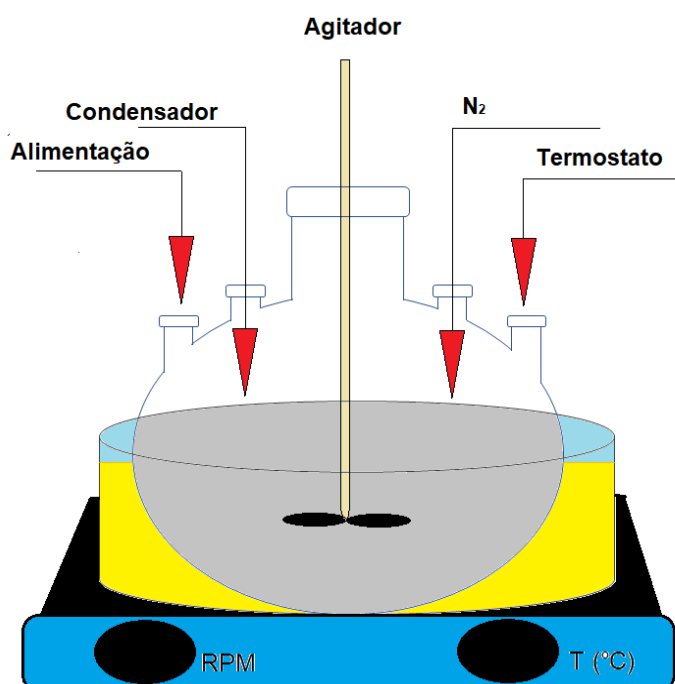


Fonte: Autor (2020)

4.2. SÍNTESE DOS NANOLÁTICES

Os nanolátices foram preparados utilizando a polimerização em emulsão semicontínua. Inicialmente, colocou-se uma solução aquosa de surfactante no balão sob agitação mecânica de 250 rpm. A solução foi aquecida até 80 °C. Então, uma alíquota de monômero (2,3 mL) foi adicionada ao reator e, depois de 10 minutos, a solução de iniciador foi adicionada. Após 10 minutos, uma segunda adição de monômeros foi realizada. Essa adição de monômeros foi feita a cada 10 minutos durante 3 horas de modo a obter um nanolátex com teor de sólido de 20%. Ao término da adição dos monômeros, o sistema permaneceu por mais uma hora a 80 °C para permitir a conversão dos monômeros presentes no meio reacional, totalizando um tempo total de 4 horas. Todas as polimerizações foram feitas em um reator de 5 bocas, equipado com um termostato, entrada para nitrogênio, entrada para alimentação dos reagentes, condensador e agitador mecânico. A Figura 16 mostra o esquema representando o reator utilizado e a tabela 2 mostra a formulação básica usada em todas as polimerizações.

Figura 16 – Esquema ilustrando o reator utilizado na síntese dos nanolátices



Fonte: Autor (2020)

Tabela 2 - Formulação utilizada na síntese dos nanolátices.

Reagentes	Quantidade
MMA/BA/MAA ¹	40 g
SDS/SLES	0,8 g (2% w.b.m) ²
APS/ Par redox (Ac. Asc./TBHP) ³	5,25 x 10 ⁻⁴ mol
ÁGUA	160 g
TOTAL	200,9 g

¹ As proporções de cada monômero variaram nas reações. ²%w.b.m.: do inglês *weight by monomer* (porcentagem baseada na massa de monômero) ³Os iniciadores APS e ácido ascórbico foram utilizados na mesma concentração molar.

Fonte: Autor (2020)

Utilizando os reagentes listados na tabela 2, foram sintetizados 6 diferentes nanolátices (Tabela 3), em duas diferentes séries. Na primeira série (C), estudou-se o efeito da proporção monomérica na síntese dos nanolátices. Na segunda série (D), a composição monomérica foi mantida fixa e foram variados o iniciador e o surfactante utilizados.

Tabela 3 – Condições de polimerização utilizadas nas sínteses dos nanolátices.

LÁTEX	MONÔMERO (% MASSA) (BA/MMA/MAA)	SURFACTANTE (2% WBM)	INICIADOR
C1	40/50/10	SDS	APS
C2	50/40/10	SDS	APS
C3	60/30/10	SDS	APS
C4	80/10/10	SDS	APS
D1	50/40/10	SLES	APS
D2	50/40/10	SDS	Ac. Asc/TBHP

Fonte: Autor (2020).

4.3. CARACTERIZAÇÃO

4.3.1. Gravimetria

A conversão dos monômeros em polímero, assim como o teor de sólidos total foram obtidos por meio da gravimetria. Em três vidros de relógio, com massas previamente medidas, colocou-se aproximadamente um grama da dispersão polimérica e três gotas de uma solução de 1% em massa de hidroquinona, para evitar que monômeros resíduas viesse a reagir, mascarando o valor real de conversão. O vidro de relógio foi deixado em uma estufa a 110 °C até que não houvesse mais variação de massa. A obtenção dos valores de conversão monomérica e do teor de sólidos teórico e experimental foi feita usando as equações 5, 6 e 7.

$$\%TS_{teórico} = \frac{m_{monômero} + m_{surfactante} + m_{iniciador}}{m_{água} + m_{monômero} + m_{surfactante} + m_{iniciador}} \times 100 \quad (5)$$

$$\%TS_{experimental} = \frac{m.látex_{final} + m_{hidroq.}}{m.látex_{inicial} + m_{hidroq.}} \times 100 \quad (6)$$

$$X = \frac{\%TS_{experimental}}{\%TS_{teórico}} \times 100 \quad (7)$$

Nestas equações %TS é o teor de sólido, X é a conversão da reação, $m.látex.inicial$ e $m.látex.final$ representam a massa de látex colocada inicialmente na estufa e a massa de sólidos final, respectivamente.

4.3.2. Espalhamento dinâmico de luz (DLS)

Os raios hidrodinâmicos das partículas e o potencial zeta foram obtidos por espalhamento dinâmico de luz (DLS), técnica muito utilizada nos estudos de nanopartículas (PECORA, 2000). Para isso, foi usado o NanoBrook Zeta PALS

Potential Analyzer (Brookhaven), ilustrado na figura 17. A técnica baseia-se na flutuação da intensidade do campo elétrico gerado pela presença da amostra no meio. A partir da equação de Stokes-Einstein, equação 8, é possível obter o coeficiente de difusão D , devido ao movimento browniano da partícula, e conseqüentemente seu raio.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H} \quad (8)$$

onde o k_B é a constante de Boltzman, R_H o raio hidrodinâmico da partícula, η a viscosidade do meio, e T a temperatura absoluta.

Figura 17 – Imagem do equipamento de espalhamento dinâmico de luz (DLS) da Brookhaven.



Fonte: (“Brookhaven Instruments”, 2020)

Em todas as análises as dispersões poliméricas foram diluídas para evitar múltiplos espalhamentos. As medidas de tamanho de partícula foram feitas com 10 ciclos de 30 segundos cada. Essas medidas foram repetidas 5 vezes para a obtenção de uma média. A partir dos dados obtidos pelo DLS foi possível calcular os números de partículas (N_p) utilizando a equação 9.

$$N_p = \frac{6mX}{\pi\rho dp_z^3}, \quad (9)$$

onde m é massa usada dos monômeros na polimerização, X é a taxa de conversão, ρ a densidade do polímero (média ponderada de seus respectivos homopolímeros), e dp_z o diâmetro da partícula.

Para obter mais informações sobre a carga superficial e a estabilidade coloidal dos nanolátices, medidas de potencial zeta das dispersões de nanolátices foram realizadas utilizando a técnica de espalhamento de luz eletroforético (ELS). O princípio desta técnica é a eletroforese, na qual um campo elétrico é aplicado a uma dispersão contida numa célula contendo dois eletrodos. Com a aplicação do campo elétrico, as partículas são submetidas a duas forças: uma força eletrostática que as atrai ao eletrodo de carga oposta e outra friccional, devido à viscosidade do meio, que se opõe ao movimento ao eletrodo de carga oposta. Quando estas forças são balanceadas e o equilíbrio é alcançado, as partículas carregadas se movem uniformemente a velocidade constante que corresponde a sua mobilidade electroforética (μ_e). O potencial zeta (ζ) pode então ser obtido pelo uso de uma extensão da equação de Henry (equação 10):

$$\mu_e = \frac{2\epsilon\zeta f(\kappa a)}{3\eta}, \quad (10)$$

onde ϵ é a constante dielétrica do meio, η é a viscosidade do meio e $f(\kappa a)$ é a função de Henry (VARENNE et al., 2015).

Para a realização dessas medidas, os nanolátices foram diluídos a 0,2% (m/v) de polímero uma solução de nitrato de sódio 10^{-3} mol.L⁻¹. O potencial zeta das dispersões foi determinado a 25 °C, com 5 ciclos de 30 segundos, em um equipamento de DLS (Brookhaven). Os valores médios obtidos são resultado de 8 medições.

4.3.3. Titulação condutométrica

Titulações condutométricas foram feitas com o objetivo de determinar a carga superficial das partículas, o que dá uma dimensão do grau de funcionalização da superfície das partículas de látex. Para este fim, previamente os látices foram limpos com o intuito de retirar monômeros e surfactantes residuais, que poderiam interferir no resultado do experimento. O processo de limpeza foi realizado por diálise em uma membrana tubular de celulose

regenerada com massa molecular de corte de 6-8 kDa (Spectrapor, Spectrum Labs). O saco de diálise contendo látex foi deixado sob agitação em um béquer de dois litros com água bidestilada. A cada 24 horas, a água era trocada e a condutividade medida. Esse processo se repetiu até que a condutividade se tornou similar à da água bidestilada. Terminada esta etapa, determinou-se o teor de sólidos das dispersões limpas e estas foram diluídas a 1% em massa para titulação. Em seguida, 30 mL de dispersão limpa foram acidificados com 15 mL de ácido clorídrico 10^{-2} mol L⁻¹ (com intuito de protonar todos os grupos ácidos carboxílicos do MAA, o que deixou as dispersões com um pH de aproximadamente 2,5. As titulações foram realizadas pela adição de uma solução de NaOH 10^{-2} mol L⁻¹ à dispersão sob constante agitação. Os valores de pH e condutividade foram medidos através de um pHmetro e condutivímetro mCA 150, ambos fornecidos pela MS Tecnopon Instrumentação.

A carga superficial foi calculada a partir da equação 11, onde σ é a carga superficial, dada em $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, F é a constante de Faraday (96485 C mol^{-1}), A_P é a área superficial (cm^2) obtida pela equação 12, C e V são a concentração e volume do NaOH consumidos na titulação, respectivamente, e $m_{\text{polímero}}$ é a massa do polímero na dispersão.

$$\sigma = \frac{FVC}{A_P} \times 10^6 \quad (11)$$

$$A_P = \frac{6m_{\text{polímero}}}{\rho dp_z} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{g}} \right) \quad (12)$$

4.3.4. Tensiometria

As propriedades dos diferentes surfactantes utilizados nas polimerizações foram analisadas em água pura, e nas dispersões poliméricas por meio da tensiometria. Para isso, utilizou-se o método de bolha. Neste método, dois capilares de diâmetros diferentes são mergulhados na amostra, liberando um gás inerte (geralmente nitrogênio) pelas suas extremidades. As bolhas formadas geram um diferencial de pressão (ΔP) o qual se relaciona com a tensão superficial pela equação de Young Laplace (equação 13).

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (13)$$

onde ΔP é a diferença de pressão de formação da bolha imersa na solução, r_1 é o raio do capilar de menor diâmetro e r_2 é o raio do capilar de maior diâmetro (FRANSES; BASARAN; CHANG, 1996). A partir de medidas de tensão superficial a diferentes concentrações de surfactante em um tensiômetro SensaDyne, modelo QC6000, foi possível determinar a concentração micelar crítica (CMC) e a área que uma molécula de surfactante é capaz de cobrir na superfície da partícula polimérica (a_s), como mostra a equação 14:

$$a_s = \frac{10^6}{N_A \cdot T} \left(\frac{\text{Å}^2}{\text{molécula}} \right), \quad (14)$$

na qual N_A é o número de Avogadro e T é a concentração do surfactante na superfície que é dada pela equação 15:

$$T = \frac{(CMCL - CMC)}{A_p \cdot m} \quad (15)$$

em que CMCL e CMC representam a concentração micelar crítica na presença de partículas de látex e em meio aquoso, respectivamente.

4.3.5. Análise por espectroscopia de absorção no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Para observação dos grupos funcionais presentes nas cadeias poliméricas, espectros dos polímeros na região do infravermelho foram obtidos através da espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Para isso, uma alíquota com aproximadamente um grama do polímero foi colocada sobre um vidro de relógio e, em seguida, adicionou-se 2 mL de acetona, ocorrendo a precipitação do látex. O precipitado foi lavado com excesso de acetona e levado para secar em uma estufa a vácuo a 60 °C por uma hora. Após a secagem, o sólido foi pulverizado com auxílio de almofariz e pistilo de porcelana.

Adicionalmente, o FTIR também foi usado para averiguar a presença de nanolátices no tecido após a etapa de funcionalização. Para isso, espectros do

tecido não funcionalizado e funcionalizado foram obtidos. As análises de FTIR foram feitas em um espectrofotômetro Shimadzu, modelo FTIR-8400S IRAffinity em modo ATR-FTIR, com os valores de transmitância medidos de 600 a 4000 cm^{-1} , 32 varreduras e resolução de 2 cm^{-1} .

4.3.6. Morfologia do nanolátex

Imagens da morfologia do polímero foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV/FEG) e por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM). Para isso, uma dispersão de 0,1% em massa do polímero foi preparada em uma solução com água e SDS, cuja a concentração na dispersão era a mesma do surfactante no látex original, para evitar coagulações. Para as análises no MEV, uma gota da dispersão foi colocada sobre uma lâmina de alumínio e armazenada por 24 horas à temperatura ambiente em um dessecador. Esta lâmina foi então metalizada com uma camada de ouro e analisada em um microscópio modelo FEG-SEM Auriga 40 (Carl Zeiss Microscopy), com uma potência de 3,00 kV.

Adicionalmente, imagens do nanolátex C2 foram obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM). Para esta análise, o nanolátex foi diluído a 0,05% em massa do polímero e posto sobre um porta-amostra de carbono-cobre, onde foi deixado à temperatura ambiente em um dessecador. As imagens foram obtidas através de microscópio HRTEM (Joel, JEM-2100) em 200 kV e analisadas através do software ImageJ (NIH, versão 1.52a) RASBAND, W.S., IMAGEJ, 2012).

Com os valores obtidos através do ImageJ e utilizando as equações 16,17, 18 e 19 foi possível obter o diâmetro numérico médio (\bar{d}_n), o diâmetro volumétrico médio (\bar{d}_v), o diâmetro ponderal médio (\bar{d}_w) e o índice de polidispersão (PDI), onde o f é o fator ponderal.

$$\bar{d}_n = \frac{n_i \sum_{i=1}^n d_i}{\sum_{i=1}^n n_i} \quad (16)$$

$$\bar{d}_v = \sqrt[3]{\sum_i f_i d_i^3} \quad (17)$$

$$\bar{d}_w = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3} \quad (18)$$

$$PDI = \frac{\bar{d}_w}{\bar{d}_n} \quad (19)$$

4.3.7. Temperatura de transição vítrea

As temperaturas de transição vítrea dos polímeros foram estimadas a partir de cálculos teóricos utilizando a equação de Fox (BONARDELLI et al., 1986).

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g,1}} + \frac{W_2}{T_{g,2}} + \frac{W_3}{T_{g,3}}, \quad (20)$$

onde W_1 , W_2 , W_3 são as frações em massas dos polímeros 1, 2 e 3 respectivamente. $T_{g,1}$, $T_{g,2}$, e $T_{g,3}$ representam as temperaturas de transição vítrea dos polímeros 1, 2 e 3. Para o sistema em estudo, os polímeros 1, 2 e 3 representam os polímeros PBA, PMMA e PMAA, respectivamente.

4.4. PREPARO E TINGIMENTO DO TECIDO

4.4.1. PREPARAÇÃO DO TECIDO

Primeiramente, os fios de fibra de soja foram usados para o preparo da malha. Para isso, colocou-se a linha de soja em um tear de malharia da marca MESDAN-LAB (figura 18), onde foram obtidos 2 metros de malha em aproximadamente 5 minutos.

Figura 18 – Imagem do tear de malharia MESDANLAB utilizado no preparo do tecido de fibra de soja.



Fonte: Autor (2020).

4.4.2. Lavagem, alveamento e funcionalização do tecido em malha

Após a preparação do tecido, o mesmo passou pelos seguintes processos: lavagem, secagem, alveamento e nova secagem, seguido de funcionalização, e por último, o tingimento. Nas etapas de lavagem, alveamento, funcionalização e tingimento, utilizou-se uma máquina de tingimento por esgotamento (Mathis, modelo BMA), figura 19. Para a etapa de lavagem, preparou-se 200 mL de solução 2g L^{-1} Renex 100 (detergente não iônico) para lavar aproximadamente 10 gramas de tecido. A lavagem foi realizada a $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ por uma hora. Em seguida, o tecido foi levado para a câmara de secagem RAMA (Mathis, modelo LTE, figura 20) a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2,5 minutos.

Figura 19 - Imagem da máquina de tingimento (BMA, Mathis LTE), usada na lavagem, alvejamento e tingimento da malha de fibra de soja utilizada neste trabalho.



Fonte: Autor (2020)

Figura 20 – Imagem da câmara de secagem RAMA (Mathis, modelo LTE), usada na secagem da malha de fibra de soja.



Fonte: Autor (2020)

O processo de alvejamento foi feito para clarear o tecido e, assim, obter um melhor tingimento. O processo se iniciou a 30 °C e se manteve nessa temperatura por 30 minutos, seguido de um gradiente de aquecimento de 2,5

°C/min durante 20 minutos até 80 °C, temperatura à qual foi mantida por 85 minutos. Em seguida, o sistema foi resfriado a 30 °C utilizando um gradiente de resfriamento de 2,5 °C/min durante 20 minutos. No final do resfriamento, o sistema ficou por mais 20 minutos a 30 °C. Ao término do processo, os tecidos em malhas foram lavados com água em excesso até que o pH da solução da lavagem apresentasse um pH próximo da neutralidade. Posteriormente, o tecido foi levado à secagem durante 3 minutos a 130 °C. A formulação da solução usada no alvejamento de aproximadamente 10 gramas de tecido se encontra na tabela 4.

Tabela 4 - Formulação utilizada no alvejamento do tecido de soja.

Reagentes	Quantidade
H₂O₂ 30%	15 mL
NaOH (36° Bé)	9 g
Renex 100	2 mL
Goldstab Ox. Amostra	2 g
Dispersante	2 mL

Fonte: Autor (2020).

Após os tecidos terem sido lavados e alvejados, todos foram funcionalizados com o nanolátex (C2). Para isso, foram preparadas quatro soluções de 200 mL com diferentes massas do polímero. As concentrações utilizadas foram de 1%, 4%, 6%, e 8% de massa de polímero em relação à massa de tecido. Para a funcionalização, foi usado aproximadamente 1,3 grama da malha de fibra de soja. A funcionalização foi feita na BMA, a uma temperatura de 60 °C durante uma hora. Em seguida, o tecido foi levado para secagem a 105 °C por dois minutos. A tabela 5 mostra como cada amostra foi nomeada de acordo com a porcentagem de polímero funcionalizado utilizado na funcionalização.

É importante frisar que testes de FTIR do tecido funcionalizado foram efetuados, nos quais foram avaliadas as amostras de tecido controle, de látex, e de tecido funcionalizado.

Tabela 5 – Nomenclatura dada às amostras funcionalizadas com diferentes quantidades de nanolátex (C2).

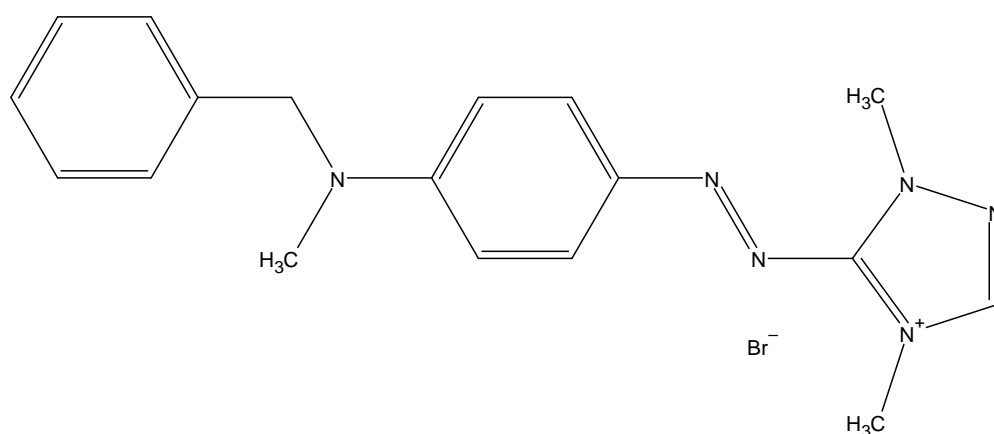
Amostra	P0	P1	P4	P6	P8
<i>Latex (%)</i>	0	1	4	6	8

Fonte: Autor (2020).

4.4.3. Tingimento dos tecidos

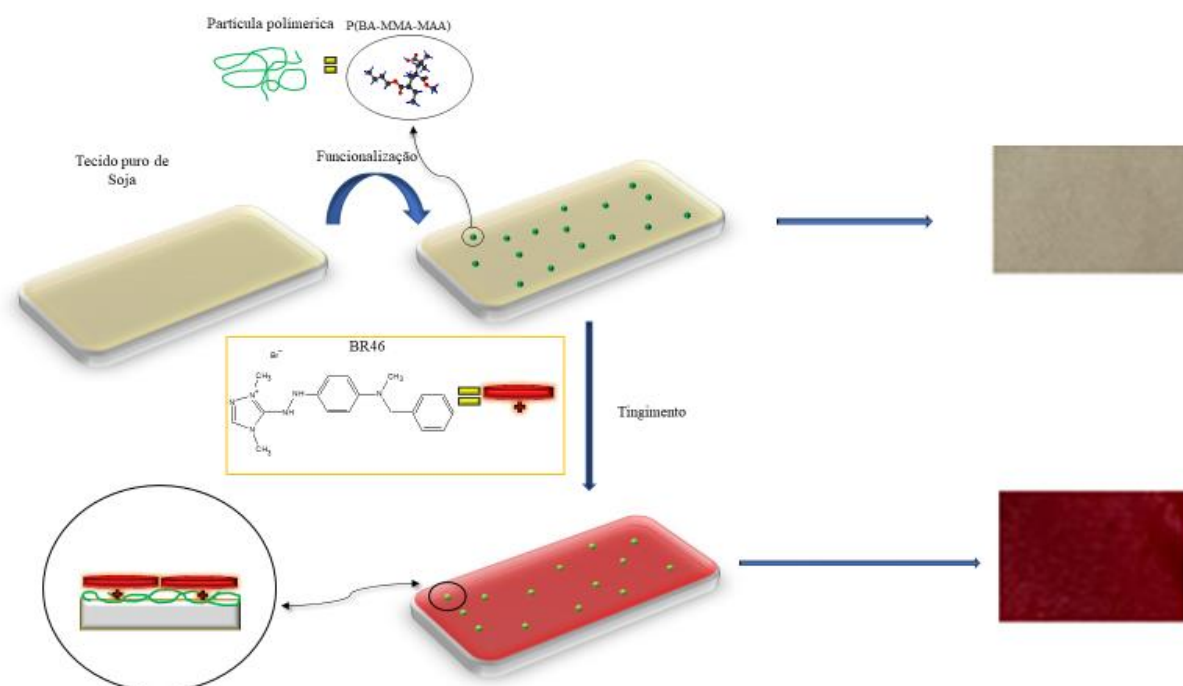
Para o processo de tingimento, cerca de 1,3 g de tecido (funcionalizado e não funcionalizado) foram imersos em 150 mL de uma solução aquosa contendo 1% (m/m) de corante Basic Red 46 (BR46) em relação à massa de tecido. O processo de tingimento se iniciou com o aquecimento do meio de 30 °C a 70 °C, usando uma taxa de aquecimento de 4 °C/min durante 10 minutos (parte cinética do tingimento). A temperatura foi mantida fixa por uma hora (parte termodinâmica do tingimento). Depois desse período, o sistema foi resfriado com uma taxa de 3°C/min até 40 °C, encerrando o processo de tingimento. Em seguida, as amostras foram secadas por 2,5 minutos a 140 °C. A estrutura química do corante BR46 é mostrada na figura 21 e o processo de funcionalização e tingimento do tecido é ilustrado na Figura 22.

Figura 21 - Estrutura química do Basic Red 46.



Fonte: Adaptado de (NIH, 2021)

Figura 22 – Esquema representando o processo de funcionalização e de tingimento da malha de soja.



Fonte: Autor (2020).

4.4.4. Caracterização dos tecidos tingidos

4.4.4.1. Colorimetria

A intensidade da cor de um tecido tingido pode ser avaliada por meio de medidas de colorimetria. Para isto utilizou-se um espectrofotômetro Konica minolta's CM-2600d para medir o valor de K/S . A intensidade da cor expressa como valores de K/S das amostras tingidas pode ser obtida pela equação de Kubelka-Munk (RASLAN; BENDAK, 2009):

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} - \frac{(1-R_0)^2}{2R_0}, \quad (21)$$

onde R , S , e K representam os valores de refletância, espalhamento e absorção respectivamente. R é o valor de reflectância para o tecido tingido e R_0 para o tecido não tingido. Os valores de K/S também estabelecem uma relação linear com a concentração do corante através da seguinte equação (equação 22).

$$\frac{K}{S} = kC, \quad (22)$$

onde o k representa uma constante e C a concentração do corante. Desta forma, para obter esses valores, um tecido limpo e alvejado foi usado como branco. O tecido tingido foi dobrado 3 vezes para que o feixe de luz do colorímetro não o atravessasse, evitando assim erros na leitura. A leitura com o colorímetro (espectrofotômetro) foi feita em 5 pontos diferentes do tecido para obtenção de um valor médio.

4.4.4.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

Estudos de termogravimetria foram realizados usando o analisador térmico simultâneo, modelo Q600, TA Instruments, para o tecido de soja puro, tecido de soja funcionalizado e tecido de soja funcionalizado tingido. Para essa análise, 5 mg de tecido foi aquecido de 30 °C a 600 °C, com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min e atmosfera de nitrogênio.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Efeito da composição monomérica

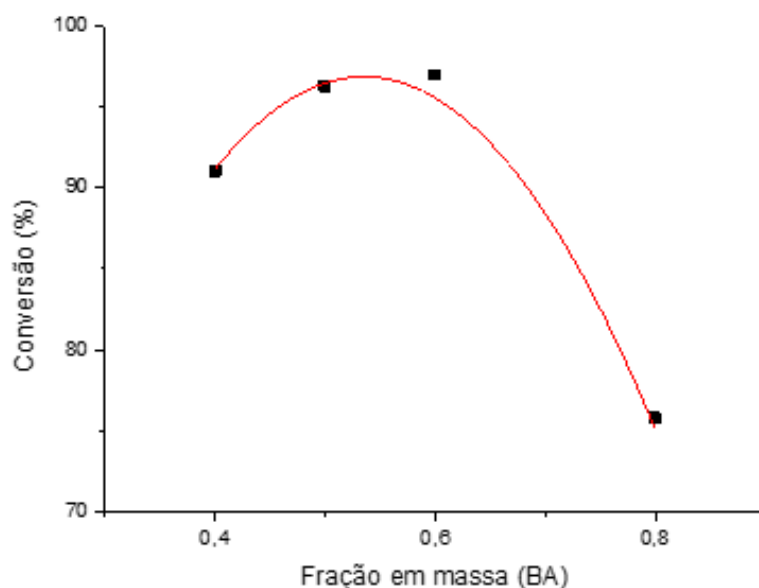
Um importante fator que influencia no número de partículas na polimerização em emulsão é a área ocupada pelo surfactante na superfície da partícula (a_s). Este fator, por sua vez, depende das interações estabelecidas entre o surfactante e o polímero e tende a aumentar com o aumento da hidrofobicidade do polímero. Assim, na série C, monômeros com diferentes hidrofobicidades foram utilizados: BA, monômero apolar de baixa solubilidade em água (0,2% a 20 °C) (CONSTANTINO et al., 2019) e que gera polímeros de baixa Tg, MMA, monômero de solubilidade maior que o BA (1,5%) (PREDA et al., 2011) e que forma polímeros de alta Tg, e MAA, monômero polar de alta Tg e de alta solubilidade em água (9%) (NIOSH), 2019). A tabela 6 e a figura 23 mostram os dados obtidos por gravimetria, DLS e titulação condutométrica para os nanolátices da série C. Os resultados obtidos indicaram que um aumento de até 60% na quantidade de BA, utilizada na formulação, ocasionou um leve aumento na conversão e no diâmetro hidrodinâmico das partículas de látex. A conversão para o nanolátex C1, que possui 40% de BA, foi de 91%, enquanto a do látex C3, com 60% de BA, 97%. A partir deste valor, um gradual aumento na porcentagem de BA ocasionou uma gradual redução nos valores de conversão. De certo modo, este comportamento era inesperado uma vez que outros dois trabalhos na literatura envolvendo a síntese de nanolátices de PBA ou copolímeros de PBA não reportam baixas conversões (ELIZALDE et al., 2020; NUNES; ASUA, 2012; TANG et al., 2005). No entanto, resultados semelhantes foram descritos no trabalho publicado por Tiğli e Evren (TIĞLI; EVREN, 2005), no qual valores de conversão em látices convencionais aumentaram de 85 a 97% quando a porcentagem em massa de BA variou de 25 a 66%, respectivamente, e um posterior aumento na concentração de monômero a 75% fez com que o valor de conversão fosse de apenas 86%. Nenhuma explicação foi dada a este comportamento. Este trabalho tentará, na medida do possível, dar uma explicação para estes resultados.

Tabela 6 – Características dos nanolátices sintetizados neste trabalho.

Látex	Monômero (% massa) (BA/MMA/MAA)	Surfactante	Iniciador	dp (nm)	X (%)	$10^{-18} Np$	σ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	ζ (mV)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
C1	40/50/10	SDS	APS	29,98 \pm 0,68	91,0 \pm 0,03	2,24	75,4 \pm 0,3	-33,34 \pm 3,1	26,6
C2	50/40/10	SDS	APS	29,0 \pm 0,36	96,3 \pm 0,2	2,64	93,8 \pm 0,2	-33,21 \pm 2,7	10,6
C3	60/30/10	SDS	APS	33,53 \pm 0,30	97,0 \pm 0,1	1,73	90,5 \pm 0,5	-34,02 \pm 1,3	- 4,27
C4	80/10/10	SDS	APS	33,3 \pm 0,24	75,8 \pm 0,05	1,4	74,0 \pm 2,0	-31,35 \pm 2,1	- 29,4
D1	50/40/10	SLES	APS	31,8 \pm 0,12	81,2 \pm 0,2	1,69	88,5 \pm 0,2	-49,81 \pm 1,5	10,6
D2	50/40/10	SDS	Ac. Asc/TBHP	38,8 \pm 0,18	94,8 \pm 0,02	1,08	89,0 \pm 1,1	-13,54 \pm 3,5	10,6

Fonte: Autor (2020)

Figura 23 - Relação entre a fração do acrilato de butila e a conversão polimérica para os nanolátexes da série C.



Fonte: Autor (2020)

Na polimerização em emulsão, vários fatores podem influenciar na conversão dos monômeros, entre eles o número médio de radicais por partícula (\bar{n}) e a constante de reação de propagação do polímero (k_p) (equação 2). Conforme descrito nesta equação, a taxa de polimerização é diretamente proporcional à constante de reação de propagação do polímero (k_p) e ao número de partículas no meio (N_p). Desse modo, desde que não haja uma redução nos valores de N_p , um aumento na fração mássica do monômero de maior k_p no meio ($k_{p\text{ BA}} = 33.700 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_{p\text{ MMA}} = 833 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_{p\text{ MAA}} = 2923 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 60°C) (LACÍK et al., 2009; MATYJASZEWSKI; DAVIS, 2003) pode ocasionar um aumento na taxa de polimerização, fazendo com que os valores de conversão aumentem. A maior constante k_p do BA explica o inicial aumento nos valores de conversão quando a porcentagem de BA aumentou de 40 a 60%, mas não explica porque ocorreu um decréscimo. De acordo com o modelo de Sajjadi (equação 3), número de partículas obtido numa polimerização em semicontínuo é diretamente proporcional à área ocupada pelo emulsificante na superfície da partícula. Quanto menor for a_s , menor será a área estabilizada pelo emulsificante, menor será o número de micelas e, conseqüentemente, menor será o número de partículas no meio. Em seu trabalho, Sajjadi (SAJJADI, 2015)

mostrou que para a copolimerização em emulsão semicontínua para sistemas com dois monômeros de diferentes hidrofilicidades (BA/VA e St/MMA, hidrofóbico e outro hidrofílico) quanto maior a quantidade de monômero hidrofóbico, maior foi o tamanho de partícula e menor a quantidade de partículas formadas. De fato, os valores do parâmetro a_s do SDS em partículas de PBA é de $62 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ e, em partículas de PMMA, $79 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ (ASLAMAZOVA, 1995). Isto significa que à medida que o polímero se torna mais hidrofóbico, mais SDS será necessário para estabilizar a mesma área superficial. Tomando em consideração os valores de a_s para o SDS para o PBA e para o PMMA e assumindo que todo o SDS está adsorvido na superfície das partículas, a porcentagem de área superficial estabilizada pelo surfactante nestes nanolátices seria bastante baixa (tabela 7) em comparação a outras técnicas de polimerização, como a polimerização em microemulsão, por exemplo. Os valores estimados não levam em conta a contribuição dos grupos ácidos do MAA, que podem contribuir para um valor maior de recobrimento (NUNES; ASUA, 2012). Ainda assim, os baixos valores de recobrimento aliados à baixa solubilidade do BA em água, indicam que à medida que a fase monomérica se torna mais hidrofóbica, menor foi o número de micelas e de partículas formado por nucleação heterogênea, acarretando em uma diminuição na taxa de polimerização destes nanolátices, que influenciou, consequentemente, na incorporação do monômero funcional MAA. Quanto maior foi o valor da conversão total dos monômeros, maior foi a carga superficial obtida e a incorporação do monômero funcional da formulação (MAA). Uma possível explicação para este resultado consiste na migração de cadeias poliméricas ricas em grupos de MAA para a superfície da partícula, deixando-a rica em grupos carboxilatos.

Tabela 7. Valores estimados para as porcentagens de área da superfície da partícula polimérica estabilizada por moléculas de SDS.

Látex	Recobrimento superficial considerando só o valor do PBA (%)	Recobrimento considerando só o valor de PMMA (%)
C1	16,27	20,69
C2	14,77	18,79
C3	17,39	22,12
C4	21,14	26,89

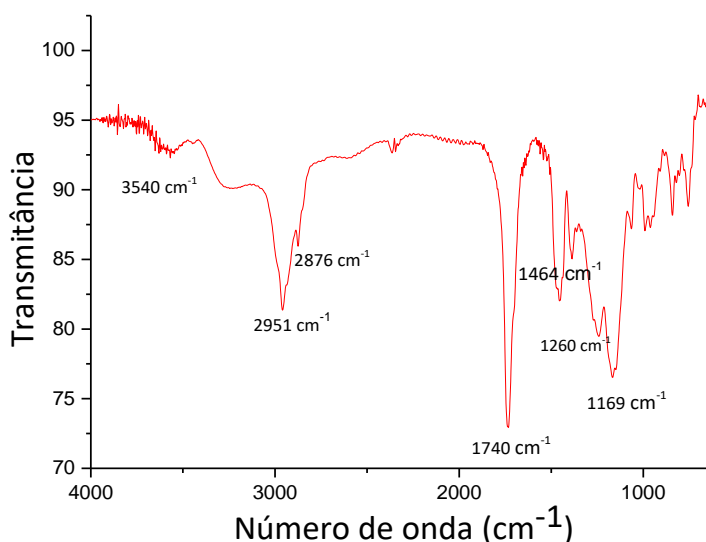
Fonte: Autor (2020)

Por outro lado, os dados da tabela 6 revelam também que os valores de potencial zeta para a série C não foram influenciados pela variação da composição monomérica. Os valores medidos foram parecidos entre si e oscilaram entre -31 e -34 mV, indicando boa estabilidade coloidal (BABITA; SHARMA; GUPTA, 2016; BHATTACHARJEE, 2016). Os valores negativos obtidos se devem à presença de grupos carboxílicos do MAA (pKa COOH 4,66) e de grupos sulfato (pKa SO₄⁻ 0,00) do APS e do surfactante que, no pH das dispersões preparadas (≈ 4,8) estão desprotonados (EL-MOHDY; HEGAZY, 2016; POLPANICH; TANGBORIBOONRAT; ELAÏSSARI, 2005). Cabe ressaltar que todas as medidas foram realizadas em dispersões diluídas de nanolátices com a mesma força iônica, mesma temperatura e em presença de surfactante. A presença de surfactante nas dispersões pode ser a razão pela qual os valores de ζ não apresentaram as mesmas tendências das medidas de carga superficial por condutometria. Entre todas formulações utilizadas, o látex C2 foi que o apresentou uma maior carga superficial, com mais grupos funcionais –COOH na superfície.

A presença de grupos carboxílicos nas cadeias poliméricas foi evidenciada também por FTIR (figura 24). No espectro da figura 24, é possível observar a banda em 3540 cm⁻¹, atribuída ao estiramento vibracional do grupo H-O do ácido carboxílico do MAA. Todas as outras bandas são características de um polímero acrílico (DE MEDEIROS et al., 2005; NUNES et al., 2006). As bandas presentes nas regiões de 2951 cm⁻¹ e 2876 cm⁻¹ se devem às deformações axiais assimétricas e simétricas dos carbonos primários e secundários. As bandas de deformação angular simétrica e assimétrica dos grupos metil podem ser notadas nas regiões de 1464 cm⁻¹ e 1385 cm⁻¹,

respectivamente. Em 1740 cm^{-1} , encontra-se uma banda de alta intensidade referente ao estiramento das ligações C=O, provenientes do grupo éster ou do ácido carboxílico. A banda na região de 1260 cm^{-1} se refere à ligação C-O-C do grupo éster (SHARMA; PODDAR; MOHOLKAR, 2017).

Figura 24 - Espectro vibracional FTIR para o poli(BA-co-MMA-co-MAA). Amostra C2.

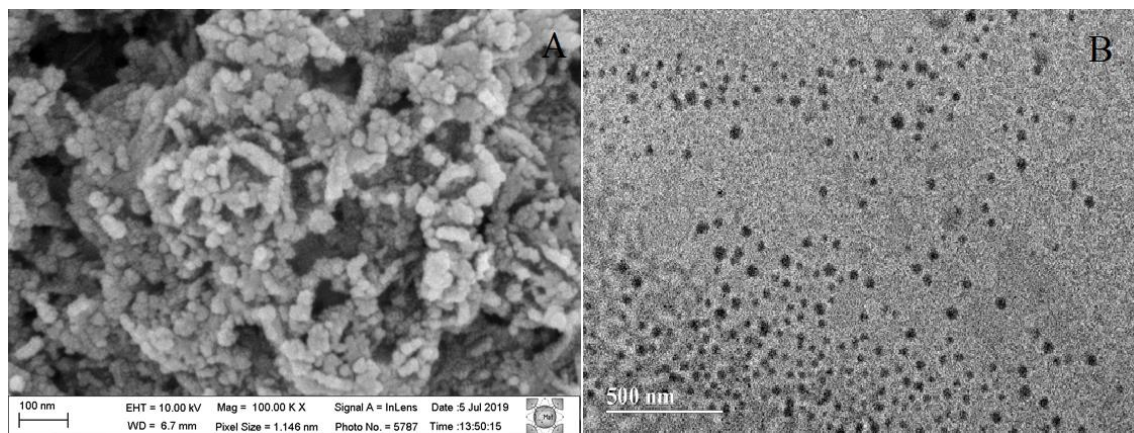


Fonte: Autor (2020)

Embora não esteja claro o mecanismo pelo qual houve uma maior incorporação de monômero funcional para o látex C2 em comparação ao C3, os resultados obtidos indicaram que látices com tamanhos tão pequenos como 29 nm foram sintetizados neste trabalho. A morfologia e o tamanho de partícula desse látex foram estudados por meio de microscopia eletrônica (figura 25). A imagem à esquerda (figura 25a), obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV/FEG) revelou a existência de partículas pequenas, com diâmetros menores que 100 nm. Entretanto, devido à agregação que ocorreu durante a evaporação da fase aquosa, não foi possível apreciar a morfologia nem determinar precisamente o tamanho das partículas. Deste modo, a microscopia eletrônica de transmissão alta resolução (HRTEM) foi utilizada para observação das partículas do látex C2 (figura 25b). Para uma análise mais aprofundada, um histograma usando os dados obtidos da figura 25b através do software imageJ foi criado. Os resultados estão ilustrados na figura 26 e na tabela 8. Pode-se constatar que a distribuição de tamanhos obtida por microscopia eletrônica foi

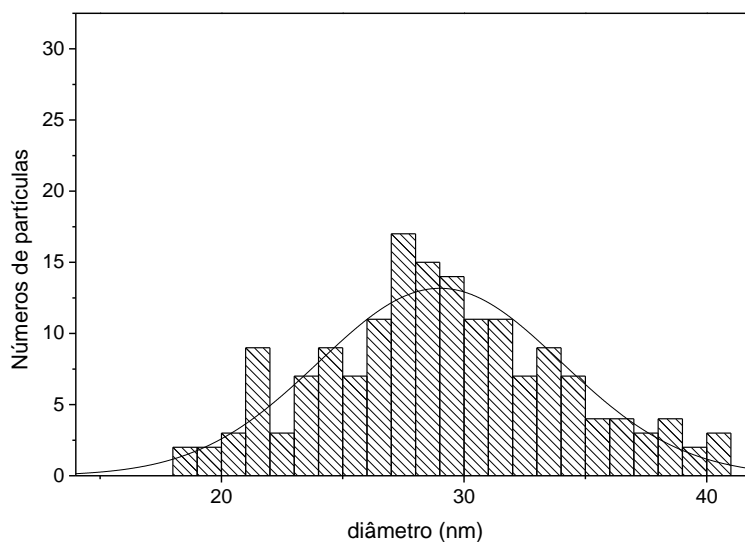
similar à obtida por DLS, como já reportado em outro trabalho (EL-MOLLA; SCHNEIDER, 2006). Os valores dos índices de polidispersão mostraram uma certa uniformidade nos tamanhos de partículas do látex, uma vez que valores próximos de 1 foram alcançados usando a TEM e próximo a 0 para o DLS.

Figura 25 - A esquerda (imagem A): imagem das partículas obtidas para o nanolátex C2 por MEV/FEG. À esquerda (imagem B): imagem das partículas do nanolátex C2 obtido pelo MET.



Fonte: Autor (2020)

Figura 26 - Histograma feito pela contagem de partículas obtidas pelas imagens de HRTEM.



Fonte: Autor (2020)

Tabela 8 - Comparação dos tamanhos de partículas por DLS e HRTEM.

Técnica	d_H (nm)	\bar{d}_n (nm)	\bar{d}_v (nm)	\bar{d}_w (nm)	<i>PDI</i>
DLS	29,0 (\pm 0,4)	-	-	-	0,029
HRTEM		30,0	31,2	33,3	1,11

Fonte: Autor (2020)

5.2. Efeito do tipo de surfactante

Como os surfactantes participam tanto da nucleação quanto da estabilização das partículas poliméricas formadas ou em crescimento, a influência de diferentes surfactantes é algo importante a ser avaliada na síntese dos nanolátices. Por este motivo, o desempenho dos surfactantes SDS e SLES foram comparados. SLES foi escolhido devido ao fato que sua estrutura apresenta um grupo etóxi que pode aumentar as interações intermoleculares com o polímero, fazendo com que a_s aumente. Os dados obtidos para os polímeros C2, com SDS, e D1, com SLES, são mostrados na tabela 6. O tamanho de partícula do látex D1 foi maior que o do látex C2. Este resultado não era esperado dado que o SLES possui uma maior área de recobrimento a_s e uma menor CMC (tabela 9). A possível razão para o maior tamanho de partícula obtido é que o SLES, que tem uma massa molar mais alta que o SDS, foi utilizado numa concentração molar inicial menor do que o SDS (as sínteses foram realizadas com iguais massas de surfactante), o que de acordo com a equação 3, desenvolvida por Sajjadi, pode ter causado a queda do número de partículas e, assim, aumentado o tamanho delas. Igualmente, não se descarta que uma forte adsorção deste surfactante na superfície das partículas possa ter prejudicado a estabilização das novas partículas em crescimento ao longo da polimerização. Um outro fator que não pode ser descartado é um possível maior valor de HLB (balanço hidrofílico-lipofílico) do SLES. Como o BA é mais hidrofóbico que o MMA, ele irá interagir mais fracamente com o SLES, gerando assim um maior tamanho de partícula.

Tabela 9 – Valores de CMC e a_s dos surfactantes utilizados neste trabalho.

Surfactante	SDS	SLES
CMC (mol/L) x 10 ⁻³	6,23	3,14
a_s (Å ² /molécula)	26,4	32,8

Fonte: Autor (2020)

A substituição de SDS por SLES também provocou uma redução nos valores de conversão e carga superficial. Entretanto, os valores de potencial zeta foram mais elevados que os anteriores. Como mencionado anteriormente, o valor de potencial zeta está relacionado com as cargas provenientes do iniciador, do grupo funcional e do surfactante. Como as medições foram realizadas na presença de surfactante, o maior valor de ζ para o SLES possivelmente se deve à maior nuvem eletrônica originada pelo grupo etóxi que pode estar fortemente adsorvida à superfície das partículas.

Assim, o surfactante com melhor desempenho foi o SDS, já que originou um látex com conversão mais elevada, maior número de partículas e menor diâmetro de partícula.

5.3. Efeito do tipo de iniciador

Segundo a equação 3, outra forma de aumentar o número de partículas na polimerização em emulsão é pelo aumento da taxa de geração de radicais (R_I). Por este motivo, optou-se por um iniciador redox (ácido ascórbico/TBHP), que é conhecido por produzir uma grande quantidade de radicais em comparação com um iniciador térmico. Para fins de comparação, tanto APS como o ácido ascórbico usado no par redox foram utilizados na mesma concentração molar. Usando dados da literatura para os valores de f e k_d , (LAMB; FELLOWS; GILBERT, 2006; NOMURA; FUJITA, 1994), podemos

calcular R_I através da equação $R_I = 2fk_d[I]$, onde f é a eficiência do iniciador, k_d o constante de dissociação e $[I]$ a concentração inicial do iniciador. Os valores de R_I foram estimados em $2,52 \times 10^{-1}$ e $7,24 \times 10^{-10}$ mol. L⁻¹. s⁻¹ para o TBHP/Áci. Asc. e APS, respectivamente. Portanto, segundo a equação 3, era de se esperar que um aumento na taxa de geração de radicais ocasionasse um aumento no número de partículas e, conseqüentemente, uma redução no tamanho de partícula do nanolátex. Entretanto, como pode ser visto na tabela 6, a substituição do persulfato de amônio, que é um iniciador térmico solúvel em água, pelo par redox hidroperóxido de tert-butil (TBHP) e ácido ascórbico, não teve impacto significativo na conversão monomérica, mas originou um látex com maior tamanho de partícula. Isto significa que altas conversões são obtidas independentemente do local de polimerização. Quando o par redox é utilizado, os radicais são formados no interior da fase monômero, devido a sua alta hidrofobicidade. Entretanto, dentro das micelas, grande parte dos radicais podem terminar e apenas uma pequena fração consegue dissolver para fase aquosa. Por outro lado, APS é solúvel em água e produz radicais na fase aquosa que não estão sujeitos a uma rápida terminação. Dessa forma, o APS foi mais eficiente que o par redox em nuclear partículas ($N_p \text{ APS} > N_p \text{ par redox}$). Adicionalmente, os grupos sulfato do iniciador APS parecem ter uma grande contribuição para a estabilização das partículas, já que os valores de potencial zeta para o nanolátex D2 foram menos negativos que o do nanolátex C2. Com relação à incorporação de monômero funcional, observou-se que a carga superficial do látex C2 foi levemente maior que a do látex D2. Este maior valor da carga superficial no sistema C2 pode ser atribuído ao fato de que o MAA ser solúvel em água, assim, o APS por ser solúvel em água tem sua propagação inicial em meio aquoso, facilitando assim a incorporação de monômeros funcionais como o MAA em comparação ao radical tert-butil. Em um sistema em emulsão semicontínua com BA/MMA, Bilgin e Asua (BILGIN, S., RADMILA, T., ASUA, 2017) obtiveram uma maior conversão de um monômero funcional (NaSS) ao usar KPS do que o par redox TBHP/Áci. Asc.

Portanto, diante dos resultados obtidos neste trabalho, o nanolátex C2 foi escolhido para ser utilizado como aditivo no tingimento da malha de soja. Este látex apresentou diâmetro de partícula tão pequeno como 29 nm com concentrações de surfactantes mais baixas que as reportadas na literatura, com

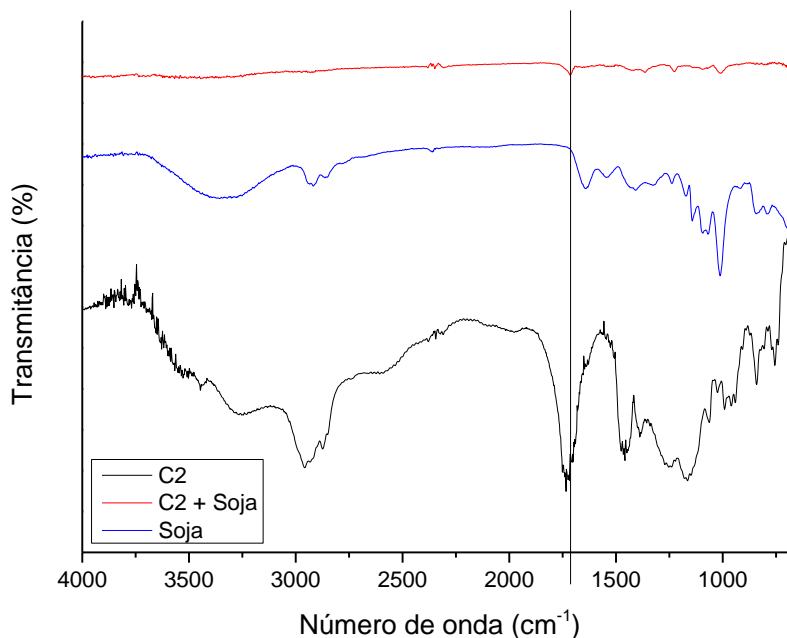
alta carga superficial e boa estabilidade coloidal. No trabalho feito por Shanti (SHANTI et al., 2016), por exemplo, partículas com tamanho médio de 75 nm compostas por copolímeros de MMA, BA e ácido acrílico (AA) foram obtidas uma dispersão 20% de sólidos aproximadamente e com alta concentração de surfactante (10% w.b.m). Por sua vez, Elgammal et al. (ELGAMMAL; SCHNEIDER; GRADZIELSKI, 2015) obtiveram tamanhos de partículas entre 32 nm e 116 nm, para látices de estireno sintetizados em uma dispersão com teor de sólidos em torno de 20%, No entanto, para conseguir partículas de diâmetro igual a 32 nm, foi necessário usar uma concentração de surfactante equivalente a quatro vezes quantidade de monômero utilizada, diferentemente deste trabalho no qual partículas com tamanhos médios compreendidos entre 29 e 39 nm foram produzidas em uma dispersão com 20% de sólidos, utilizando uma quantidade de surfactante equivalente a 2% w.b.m.

5.4. FTIR do tecido em malha de soja tratada e não tratada com nanolátex.

A figura 27 mostra o espectro FTIR do tecido em malha com e sem o nanolátex. Ao analisar o espectro de absorbância do tecido puro, do tecido funcionalizado e do látex, foi possível notar que grande parte das bandas dos tecidos funcionalizados com nanolátex sofreram sobreposição com bandas de absorção presentes no tecido. No entanto, uma banda de baixa absorção em 1720 cm^{-1} , característica do estiramento da ligação C=O das carbonilas presente nos látices, foi observada no espectro do tecido funcionalizado. A sua baixa intensidade era de se esperar uma vez que a concentração de látex usada na funcionalização foi de 4 % em relação à massa do tecido. Assim, pode-se concluir que a metodologia utilizada neste trabalho permitiu a funcionalização do tecido em malha de soja por partículas do nanolátex C2.

Uma possível explicação consiste na interação do látex com o tecido de soja através da ligação de ponte de hidrogênio com os grupos aminos, tióis e hidroxilos, provindos da proteína de soja e do PVA, com os grupos carboxílico presentes no nanolátex.

Figura 27 - FTIR ATR para o tecido em malha de soja antes e após a funcionalização com nanolátex C2.



Fonte: Autor (2020).

5.5. Análise do processo de tingimento

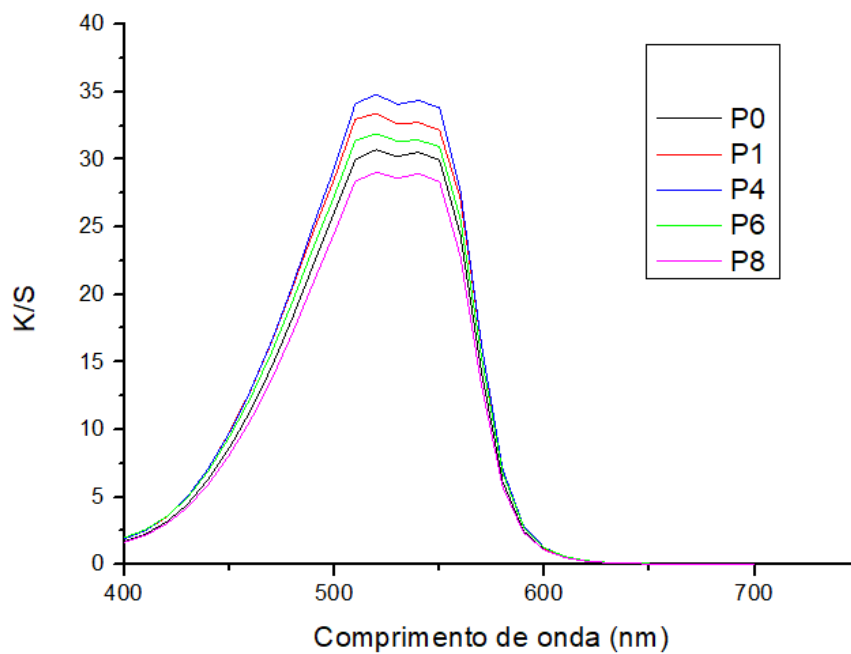
As figuras 28, 29 e 30 mostram os resultados obtidos durante o processo de tingimento. Como pode ser visto na figura 28, tecidos com altas intensidades na coloração foram obtidos pela utilização de pequenas quantidades de látex como fixador, uma vez que para um mesmo tipo de amostra um valor maior do K/S é um indicativo de uma maior concentração das moléculas do corante na superfície do tecido analisado. Os resultados ilustrados na figura 29 indicam que a formulação com 4% do nanolátex foi a que obteve o melhor desempenho como fixador. Os tecidos P1, P4, e P6, que contêm 1%, 4%, e 6% de nanolátex, respectivamente, superaram a eficiência de tingimento em relação ao tecido não funcionalizado (P0) em 8,6%, 13,3%, e 3%, nos valores de K/S, respectivamente. A figura 30 mostra uma relação entre as eficiências dos tingimentos das fibras em relação as concentrações dos nanolátexes usados.

Figura 28 - Tecido de soja antes (imagem a) e após o tingimento (imagem b) para a amostra P4.



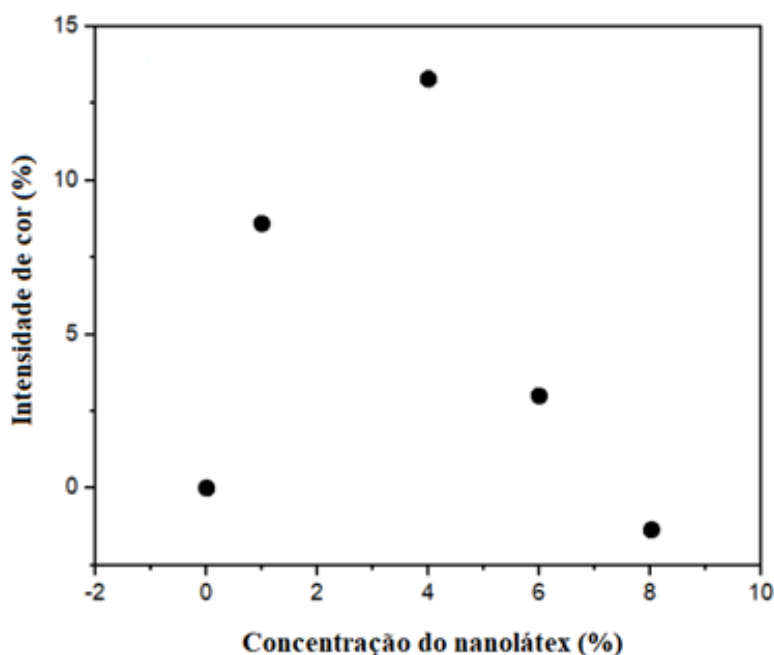
Fonte: Autor (2020)

Figura 29 - Espectro colorimétrico do tingimento da SBF funcionalizados com diferentes concentrações de nanolatex: 0% (P0), 1% (P1), 4% (P4), 6% (P6) e 8% (P8).



Fonte: Autor (2020)

Figura 30 - Eficiência de tingimento entre as malhas funcionalizadas e não funcionalizada em relação a concentração do nanolátex



Fonte: Autor (2020)

No entanto, é preciso ressaltar que o tecido com 8% se mostrou ineficiente na condição que foi feita o tingimento, o que indica que o tingimento do tecido é favorecido em uma faixa intermediária de concentrações, tendo seu ótimo em 4% de nanolátex. Um possível fator que pode explicar esse decréscimo da eficiência (após os 4%) com o aumento da concentração o nanolátex, pode ser devido a uma maior agregação de nanopartículas na superfície do tecido, diminuindo assim a interação eletrostática entre o corante e tecido. Por sua vez, o menor desempenho do tecido P8, além da hipótese supracitada, pode ser atribuído também a temperatura de fixação do corante. Neste trabalho, o tingimento teve sua parte termodinâmica em 70 °C e a secagem em 140 °C. A dependência entre intensidade da coloração em tecidos com diferentes concentrações de látex e temperatura já foi reportada por outros autores (EL-MOLLA; SCHNEIDER, 2006). Entretanto, nenhuma explicação foi dada para este resultado. Isto faz com que, em trabalhos futuros, seja vital avaliar o efeito da temperatura no processo de tingimento e na secagem, para compreender

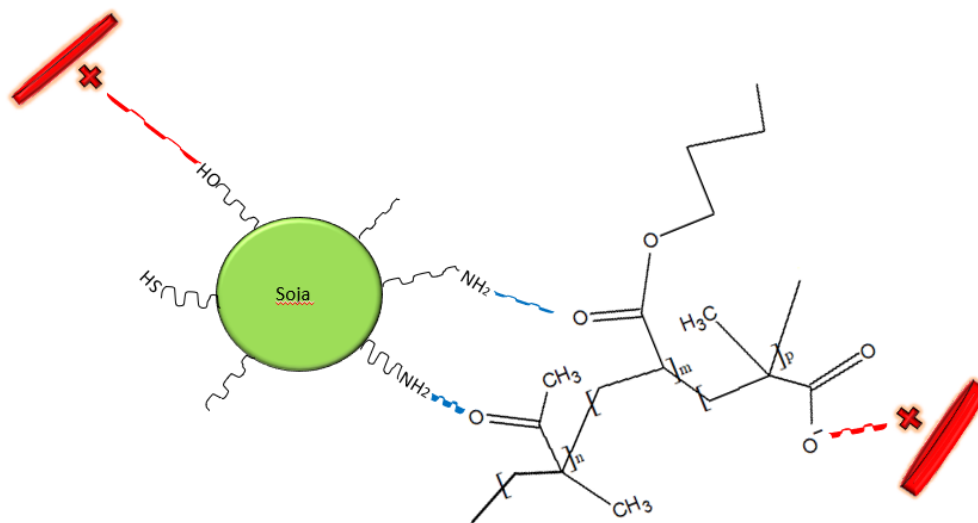
melhor como ocorre processo de tingimento de SBF com BR46. Apesar disso, os valores de K/S para o tecido funcionalizado com 4% de nanolátex foram ótimos e evidenciaram o potencial dos nanolátexes como agentes de funcionalização de SBF.

Uma hipótese para explicar a interação soja-polímero-corante pode ser dada da seguinte forma: como mencionado anteriormente, a soja interage com o látex por meio da interação entre os grupos -NH, -NH₂, -SH e -OH da fibra com os grupos carbonílicos ou carboxílicos do látex. Por sua vez, a interação entre o látex e corante ocorre por meio de interações eletrostáticas entre as cargas negativas das partículas de látex (derivadas de grupos carboxílicos do MAA e sulfatos do APS e SDS) e a parte positiva do corante. No entanto, devido à maior concentração do MAA na cadeia polimérica, ele possivelmente deve exercer uma maior influência. Além disso, é importante citar que, em meio ácido, alguns grupos aminos (-NH₂) normalmente se encontram protonados (MOODY; NEEDLESS, 2004), tornando-os de fácil interação com os grupos supracitados (carbonilas e carboxilas).

Já a interação eletrostática da fibra não funcionalizada e o corante possivelmente ocorre através da parte positiva do corante interagindo com os grupos -SH e -OH da soja. Assim, a adição do nanolátex (carregado negativamente) na superfície da fibra, melhorou o tingimento por dois fatores: (i) por ter proporcionado um número maior de sítios ativos para interação com o corante, e (ii) pelo fato dos grupos carboxílicos do nanolátex proporcionarem uma atração eletrostática com o corante catiônico maior que a fibra não funcionalizada, aumentando assim a concentração de corante na malha. Os resultados de TGA, ilustrados na figura 32, apoiam essa explicação. Observou-se que o início da degradação para a amostra tingida ocorreu a 274 °C, o que correspondeu a um aumento de 22 °C em comparação com o tecido não funcionalizado tingido.

Desta forma, como mostra os dados de K/S (figura 29), o látex melhorou a interação corante-tecido. No entanto, vale ressaltar que mais análises e caracterizações devem ser feitas para entender melhor esse processo e averiguar a hipótese sugerida para a interação soja-látex-corante. A figura 31 mostra uma simples ilustração da interação soja-látex-corante proposta neste trabalho.

Figura 31 - Esquema ilustrativo da interação soja -látex - corante

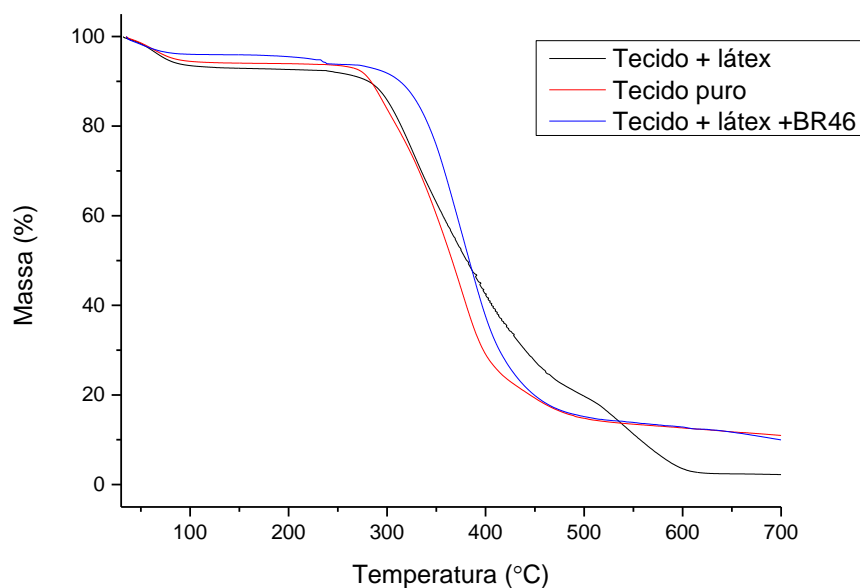


Fonte: Autor (2020)

5.6. Análise termogravimétrica (TGA)

A figura 32 mostra o comportamento da decomposição térmica dos tecidos funcionalizado (com 4% de látex em relação ao tecido), não funcionalizado, e do tecido funcionalizado tingido (1% de corante em relação ao tecido) por TGA. Para os três sistemas estudados, é possível notar que ocorreu uma degradação entre 30 °C e 100 °C, que pode ser atribuída à volatilização de moléculas do solvente (SILVA et al., 2019). Na figura 33 é mostrada a DTGA para as mesmas amostras. Nela é possível notar mais claramente a diferença de degradação térmica para as três amostras.

Figura 32 - Análise termogravimétrica dos tecidos em malha de soja, soja funcionalizada (4%) e soja funcionalizada (4%) + corante.

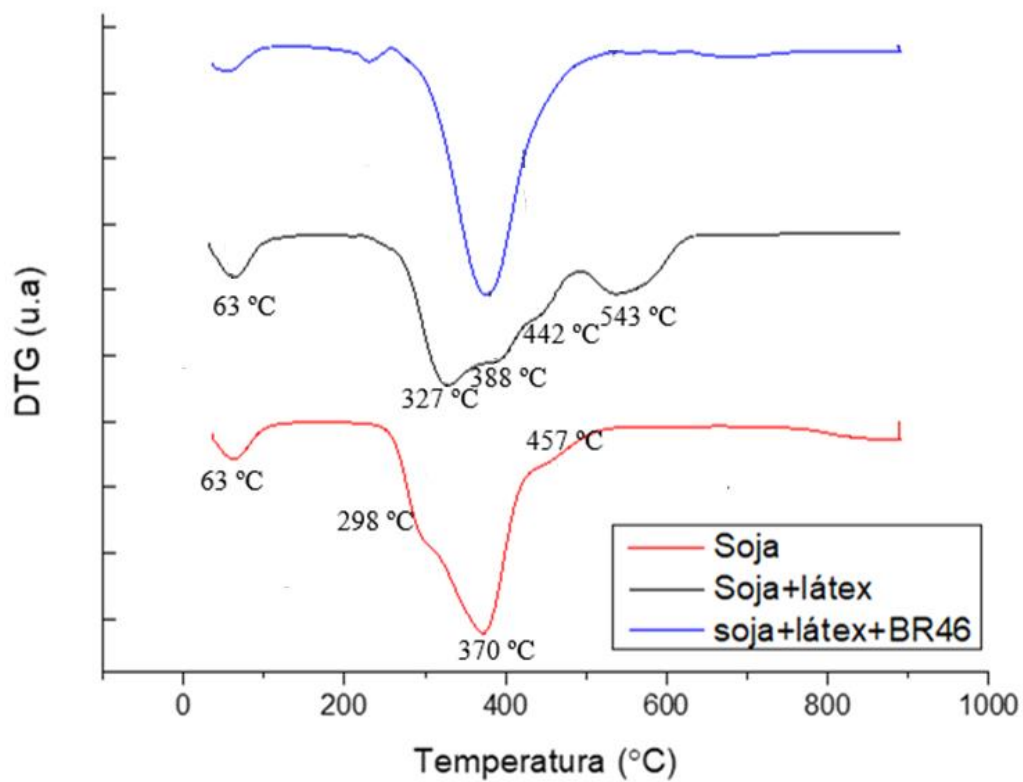


Fonte: Autor (2020).

Esta perda inicial de água correspondeu a 8% para o tecido tratado com látex, 6% para o tecido puro e 4% para o tecido tingido. Na segunda parte, a degradação teve início em 240 °C para o tecido com látex, em 252 °C para o tecido sem látex, enquanto para o tecido tingido a degradação ocorreu partir de 274 °C. A degradação em menores temperaturas para a soja funcionalizada se deve provavelmente à degradação de partes das cadeias acrílicas provindas do látex como SDS, que inicia em 150 °C (SHANTI et al., 2016). No entanto, esta redução no início da degradação térmica é contornada pela adição do corante BR46, que provê uma maior estabilidade térmica da amostra em relação às demais. A segunda etapa da degradação para o tecido tingido e para o tecido puro finalizou em torno de 520 °C, restando uma massa de 13%. Para o tecido funcionalizado a degradação perdurou até 600 °C, onde sobrou 2% de massa, provavelmente massa referente do carbono. Uma análise criteriosa do gráfico, mostra que a degradação ao longo do aquecimento é menos brusca para o sistema com soja funcionalizada, em outras palavras a perda de massa ocorre por uma faixa maior de temperatura para essa amostra. Portanto, utilizando a TGA foi possível notar as degradações das três amostras, assim como, notar

que houve mudança na composição do tecido não funcionalizado em relação ao tecido só com látex e ao tecido tingido.

Figura 33 - DTGA para as amostras de tecido em malha de soja, soja funcionalizada (4%) e soja funcionalizada (4%) + corante.



Fonte: Autor (2020).

6. CONCLUSÃO

Em suma, esse trabalho mostrou que a polimerização em emulsão semicontínua se mostrou uma ótima ferramenta para produção de nanolátices poliméricos. A teoria de Sajjadi prediz que o tamanho de partícula reduz com o aumento de a_s e de R_I . Os resultados experimentais encontrados concordaram bem com os aspectos teóricos com relação à variação de a_s com a variação da composição monomérica, mas não com R_I . Aspectos coloidais como a estabilização da partícula por grupos sulfato do APS e a mobilidade do surfactante foram de fundamental importância na obtenção do nanolátex. A consideração destes efeitos permitiu obter um bom balanço entre tamanho de partícula, concentração de surfactante e carga superficial. Deste modo, a formulação C2, com razão mássica de monômeros BA/MMA/MAA de 50/40/10 foi a que melhores resultados produziram (alta conversão, pequeno tamanho de partícula e alta carga superficial). Medidas de DLS e HRTEM confirmaram que nanopartículas funcionalizadas com tamanhos tão pequenos quanto 29 nm foram sintetizadas com concentrações de surfactante mais baixas que as reportadas na literatura. Análises espectroscópicas revelaram a presença do nanolátex no tecido SBF, assim como a presença de corante no tecido tingido. A presença de nanolátex no tecido também foi evidenciada por TGA. No processo de tingimento, a concentração de nanolátex teve grande impacto na eficiência do tingimento. Uma melhoria de até 13% na eficiência de tingimento foi obtida para uma concentração de nanolátex de 4%. Até o presente momento não há nenhum estudo publicado mostrando a utilização de partículas de látex para o tingimento de tecido em malha de soja. Deste modo, os primeiros resultados obtidos neste trabalho indicaram que os nanolátices tem grande potencial para serem utilizados agente modificadores de SBF e representam uma grande inovação no setor têxtil.

7. REFERÊNCIAS

- AL-SABAGH, A. M. et al. Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 25, n. 1, p. 53–64, 2016.
- ALTAY, B. N. et al. Use of nanoparticle binders for paper coatings: A review. **Journal of Graphic Engineering and Design**, v. 8, n. 1, p. 39–43, 2017.
- ANDERSON, C. D.; DANIELS., E. S. **Emulsion Polymerisation and Latex Applications**. 1. ed. Shawbury: Rapra Technology, 2003. v. 14
- ARAVAMUDHAN, A. et al. Natural Polymers: Polysaccharides and Their Derivatives for Biomedical Applications. In: KUMBAR, S. G.; LAURENCIN, C. T.; DENG, M. (Eds.). . **Natural and Synthetic Biomedical Polymers**. 1. ed. Burlington, MA: Elsevier Science, 2014. p. 67–89.
- ARSHADY, R. Suspension, emulsion, and dispersion polymerization: A methodological survey. **Colloid & Polymer Science**, v. 270, n. 8, p. 717–732, 1992.
- ASLAMAZOVA, T. R. Emulsifier-free latexes and polymers on their base. **Progress in Organic Coatings**, v. 25, n. 2, p. 109–167, 1995.
- ASUA, J. M. **Polimeric Dispersions: Principles and applications**. 335. ed. Elizondo: Springer, 1996.
- ASUA, J. M. Emulsion Polymerization: From Fundamental Mechanisms to. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 42, p. 1025–1041, 2004.
- ASUA, M. **Polymer Reaction Engineering**. Oxford: Blackwell Publishing Ltd, 2007.
- AVINC, OZAN., A. Y. Soybean: For Textile Applications and Its Printing. **Intech**, n. tourism, p. 13, 2016.
- BABITA; SHARMA, S. K.; GUPTA, S. M. Preparation and evaluation of stable nanofluids for heat transfer application: A review. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 79, p. 202–212, 2016.
- BHANVASE, B. A. et al. Kinetic studies of semibatch emulsion copolymerization of methyl methacrylate and styrene in the presence of high intensity ultrasound and initiator. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 85, p. 168–177, 2014.
- BHATTACHARJEE, S. DLS and zeta potential - What they are and what they are

- not? **Journal of Controlled Release**, v. 235, p. 337–351, 2016.
- BHAWAL, S.; POKHRIYAL, N. K.; DEVI, S. Translucent nanolatexes through emulsion polymerisation of ethyl acrylate. **European Polymer Journal**, v. 38, n. 4, p. 735–744, 2002.
- BILGIN, S., RADMILA, T., ASUA, J. M. Surfactant-free high solids content polymer dispersions. **Polymer**, v. 117, p. 64–75, 2017.
- BILLMEYER, F. W.; WILEY, J. **Text Book of Polymer Science**. 3. ed. New York: Wiley-interscience, 1984.
- BONARDELLI, P. et al. Glass transition temperatures of copolymer and terpolymer fluoroelastomers. **Polymer**, v. 27, p. 905–909, 1986.
- BOSSION, A. et al. Opportunities for organocatalysis in polymer synthesis via step-growth methods. **Progress in Polymer Science**, v. 90, p. 164–210, 2019.
- Brookhaven Instruments**. Disponível em: <<https://www.brookhaveninstruments.com/product/nanobrook-series/>>. Acesso em: 29 dez. 2020.
- BROOKS, B. W. Suspension Polymerization Processes. **Chemical Engineering & Technology**, v. 33, n. 11, p. 1737–1744, 2010.
- CANEVAROLO J., S. V. **Ciência dos Polímeros**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006.
- CAO, J.; MENG, C.; ZHAO, H. Dyeing kinetics of acid dyes onto soybean/casein/polyvinyl alcohol and soybean/polyvinyl alcohol blend fibers. **The Journal of the Textile Institute**, v. 111, n. 5, p. 718–722, 2019.
- CHEREMISINOFF, N. P. Condensed Encyclopedia of Polymer Engineering Terms. In: CHEREMISINOFF, N. P. (Ed.). **Condensed Encyclopedia of Polymer Engineering Terms**. 1. ed. Woburn, MA: Butterworth-Heinemann, 2001. p. 800.
- CHERN, C. **Principles and Application of Emulsion**. 1. ed. New Jersey: Wiley-interscience, 2008.
- CHERN, C. S. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. **Progress in Organic Coatings**, v. 31, p. 443–486, 2006.
- CHERN, C. S.; KU, Y. N. SHEAR-INDUCED COAGULATION KINETICS OF SEMIBATCH SEEDED EMULSION POLYMERIZATION. **Chemical engineering Science**, v. 51, n. 7, p. 1079–1087, 1996.
- CHOI, J. H.; KANG, M. J.; YOON, C. Dyeing properties of soya fibre with reactive

- and acid dyes. **Coloration Technology**, v. 121, n. 2, p. 81–85, 2005.
- CONSTANTINO, D. S. M. et al. Butyl acrylate production: A review on process intensification strategies. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 142, n. June, p. 1–14, 2019.
- DE MEDEIROS, D. W. O. et al. Preparation and characterization of PANi-PMMA dispersions. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 26, n. 3, p. 267–273, 2005.
- DENISOV, E. T.; DENISOVA, T. G.; POKIDOVA, T. S. **Handbook of Free Radical Initiators**. 1. ed. New Jersey: Wiley-interscience, 2003.
- DENIZ, F.; SAYGIDEGER, S. D. Removal of a hazardous azo dye (Basic Red 46) from aqueous solution by princess tree leaf. **Desalination**, v. 268, p. 6–11, 2011.
- EL-GHAFFAR, M.; KANTOUCH, F.; MAHMOUD, Z. Micro-emulsion copolymerisation of butyl acrylate with acrylic acid as binder for Textile pigment printing Pigment. **Pigment and Resin Technology**, v. 43, n. February 2019, p. 84–91, 2014.
- EL-HOSHOUDY, A. N. M. Emulsion Polymerization Mechanism. **Intech**, n. 1, p. 13, 2018.
- EL-MOHDY, H. L. A.; HEGAZY, E. A. Synthesis , characterization and properties of radiation-induced Starch /(EG-co-MAA) hydrogels. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, n. 2, p. 1627–1635, 2016.
- EL-MOLLA, M. M.; SCHNEIDER, R. Development of ecofriendly binders for pigment printing of all types of textile fabrics. **Dyes and Pigments**, v. 71, n. 2, p. 130–137, 2006.
- ELGAMMAL, M.; SCHNEIDER, R.; GRADZIELSKI, M. Preparation of latex nanoparticles using nanoemulsions obtained by the phase inversion composition (PIC) method and their application in textile printing. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 470, p. 70–79, 2015.
- ELIZALDE, L. E. et al. Synthesis of butyl acrylate–styrene–TMI latexes and their application as water-based coatings. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 17, n. 4, p. 911–919, 2020.
- FRANSES, E. I.; BASARAN, O. A.; CHANG, C.-H. Techniques to measure dynamic surface tension. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 1, n. 2, p. 296–303, 1996.

- GAO, D. et al. Synthesis of cationic binder through surfactant-free emulsion polymerization for textile pigment applications. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, n. 11, p. 1834–1840, 2014.
- GAO, D. et al. “ Soft ” polymer latexes stabilized by a mixture of zinc oxide nanoparticles and polymerizable surfactants: Binders for pigment printing. **Progress in Organic Coatings**, v. 101, p. 262–269, 2016.
- GUAN, Y. et al. Preparation of UV-cured pigment / latex dispersion for textile inkjet printing. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 462, p. 90–98, 2014.
- GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000.
- HARKINS, W. D. A General Theory of The Mechanism of Emulsion Polymerization. **Journal of the American Chemical Society**, v. 69, n. 6, p. 1428–1444, 1947.
- LACÍK, I. et al. Propagation rate coefficient of free-radical polymerization of partially and fully ionized methacrylic acid in aqueous solution. **Macromolecules**, v. 42, n. 20, p. 7753–7761, 2009.
- LAMB, D. J.; FELLOWS, C. M.; GILBERT, R. G. Radical entry mechanisms in redox-initiated emulsion polymerizations. **Polymer**, v. 46, n. 19, p. 7874–7895, 2006.
- LIU, HAI-FENG. MING-SHUANG SHENG , ZHAO-JI PAN , DA-JIAN QIU, Z. G. & F. G. Synthesis of P(St-BA-MAA-SPAA) nano-latex and its application in high anti-corrosive coating. **Journal of Central South University of Technology**, v. 15, n. 1, p. 54–58, 2008.
- LUCAS, ELIZABETE F., SOARES, BLUMA G., MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros - Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. 1. ed. Rio de Janeiro: e-papers, 2001.
- MADER, A. et al. Interactions and penetration of polymers and nanolatexes into wood : An overview. **Progress in Organic Coatings**, v. 71, n. 2, p. 123–135, 2011.
- MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2. ed. São Paulo: EDGAR BLUCHER LTDA, 2004. v. 1
- MATYJASZEWSKI, K.; DAVIS, T. P. **Handbook of radical polymerization**. 1. ed. Danvers: Wiley-interscience, 2003. v. 40

MOODY, V.; NEEDLESS, H. L. **Tufted Carpet**. 1. ed. Manchester: William Andrew, 2004.

MOVAFEGHI, A., KATHAEE, A.R., TORBATI, S., LISAR, S. Y. S. Bioremoval of C.I. Basic Red 46 as an azo dye from contaminated water by *Lemna minor* L.: Modeling of key factor by neural network. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 33, n. 3, p. 676–680, 2014.

MYERS, D. **Surfactant Science and Technology**. 3. ed. New Jersey: Wiley-interscience, 2006.

NIH. **PubChem**. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Basic-red-46>>. Acesso em: 26 fev. 2021.

NIOSH. **The National Institute for Occupational Safety and Health NIOSH**. Disponível em: <<https://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0386.html>>. Acesso em: 31 dez. 2020.

NOMURA, M.; FUJITA, K. Kinetic and Mechanism of Unseeded emulsion polymerization of methyl methacrylate. **Polymer Reaction Engineering**, v. 2, n. 4, p. 317–345, 1994.

NUNES, J. D. S. et al. Electrokinetic behavior of a poly(butyl acrylate-co-methacrylic acid) latex. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 275, n. 1–3, p. 148–152, 2006.

NUNES, J. D. S.; ASUA, J. M. Theory-guided strategy for nanolatex synthesis. **Langmuir**, v. 28, n. 19, p. 7333–7342, 2012.

NUNES, J. D. S.; ASUA, J. M. Synthesis of High Solids Content Low Surfactant/Polymer Ratio Nanolatexes. **Langmuir**, v. 29, n. 12, p. 3895–3902, 2013.

ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. 4. ed. New Jersey: WILEY-INTERSCIENCE, 2004.

OZGEN, B. **New biodegradable fibres, yarn properties and their applications in textiles: A review**. 1. ed. Sichuan: Industria textila, 2012. v. 63

PAN, Y. et al. Hydrophobic modification of bagasse cellulose fibers with cationic latex: Adsorption kinetics and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 302, p. 33–43, 2016.

PECORA, R. Dynamic light scattering measurement of nanometer particles in liquids. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 2, n. 2, p. 123–131, 2000.

- Plastic insight.** Disponível em: <<https://www.plasticsinsight.com/resin-intelligence/resin-prices/polyamide/>>. Acesso em: 29 dez. 2020.
- POLPANICH, D.; TANGBORIBOONRAT, P.; ELAÏSSARI, A. The effect of acrylic acid amount on the colloidal properties of polystyrene latex. **Colloid and Polymer Science**, v. 284, n. 2, p. 183–191, 2005.
- POOLE, A. J.; CHURCH, J. S.; HUSON, M. G. Environmentally Sustainable Fibers from Regenerated Protein. **Biomacromolecules**, v. 10, n. 1, p. 1–8, 2009.
- PREDA, N. et al. Effect of aqueous comonomer solubility on the surfactant-free emulsion copolymerization of methyl methacrylate. **Journal of Polymer Research**, v. 18, n. 1, p. 25–30, 2011.
- PUIG, J. E.; RABELERO, M. Semicontinuous microemulsion polymerization. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 25, p. 83–88, 2016.
- RASBAND, W.S., IMAGEJ, U. S. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. **Nature methods**, v. 9, n. 7, p. 671–675, 2012.
- RASLAN, W. M.; BENDAK, A. Modification of Cellulose Acetate Fabric with Cyclodextrin to Improve Its Dyeability. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, n. 6, p. 3192–3198, 2009.
- RAWN, R. J. O. AND J. D. **Principles of Organic Chemistry**. 1. ed. Waltham: Elsevier, 2015.
- RIJAVEC, T.; ZUPIN, Ž. Soybean Protein Fibres (SPF). In: KREZHOVA, D. (Ed.). **Recent Trends for Enhancing the Diversity and Quality of Soybean Products**. [s.l.] IntechOpen, 2011.
- ROUTH, J. L. K. F. **Fundamentals of Latex Film Formation**. 1. ed. Bristol: Springer Netherlands, 2010.
- SAJJADI, S. Particle formation under monomer-starved conditions in the semibatch emulsion polymerisation of styrene . Part II . Mathematical modelling. **Polymer**, v. 44, n. 1, p. 223–237, 2003.
- SAJJADI, S. Control of particle size by feed composition in the nanolatexes produced via monomer-starved semicontinuous emulsion copolymerization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 445, p. 174–182, 2015.
- SANTOS, J.C., LOPES, N.C., REIS, M. M. Comparison of techniques for the determination of conversion during suspension polymerization reactions. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 2, p. 399–407, 2008.
- SCHEIRS, JOHN., LONG, T. E. Modern Polyesters. **IEEE**, v. 22, n. 2, p. 47–50,

2006.

SHANTI, R. et al. Poly(methyl methacrylate-co-butyl acrylate-co-acrylic acid): Physico-chemical characterization and targeted dye sensitized solar cell application. **Materials and Design**, v. 108, p. 560–569, 2016.

SHARMA, S.; PODDAR, M. K.; MOHOLKAR, V. S. Enhancement of thermal and mechanical properties of poly (MMA-co-BA)/ Cloisite 30B nanocomposites by ultrasound-assisted in-situ emulsion polymerization. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 36, p. 212–225, 2017.

SHI, X.; HE, J.; LU, X. Functional structural color dye with excellent UV protection property. **Dyes and Pigments**, v. 175, n. September 2019, p. 1–7, 2020.

SHIAU-YIN P. C., Y.-C. C. Microemulsion Polymerization of Microlatex in Sublimation Ink for Cotton Fabric Ink Jet Printing. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 122, n. 3, p. 1872–1881, 2011.

SILVA, I. O. et al. Multifunctional chitosan/gold nanoparticles coatings for biomedical textiles. **Nanomaterials**, v. 9, n. 8, p. 1–21, 2019.

SMEETS, N. M. B.; MCKENNA, T. F. L. The synthesis of translucent polymer nanolatexes via microemulsion polymerization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 383, p. 28–35, 2012.

SMITH, W. V.; EWART, R. H. kinetic of emulsion polymerization.pdf. p. 592–599, 1948.

SOLOMONS, W. T. G.; FRYHLE, B. C. **Organic Chemistry**. 10. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, INC., 2011.

STIILE, J. K. Step-Growth Polymerization. **Journal of Chemical Education**, v. 58, n. 11, p. 862–866, 1981.

TANG, L. et al. Emulsifier-Minor Emulsion Copolymerization of BA- MMA-St-MAA (or AA) -N-MA. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 92, n. 5, p. 2923–2929, 2005.

THAKUR, M. K. et al. Synthesis and Applications of Biodegradable Soy Based Graft Copolymers: A Review. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 4, n. 1, p. 1–17, 2016.

TİĞLI, R. S.; EVREN, V. Synthesis and characterization of pure poly(acrylate) latexes. **Progress in Organic Coatings**, v. 52, n. 2, p. 144–150, 2005.

URBAN, D.; TAKAMURA, K. **Polymer Dispersions and Their Industrial Applications**. 1. ed. Darmstadt: Wiley-interscience, 2002. v. 7

- VARENNE, F. et al. Standardization and validation of a protocol of size measurements by dynamic light scattering for monodispersed stable nanomaterial characterization. **Colloid Surface A**, v. 486, p. 124–138, 2015.
- VYNIAS, D. Flame-retardant properties of soybean fabric modified with N-methylol diakyl phosphonopropionamide. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 117, n. 2, p. 875–881, 2010.
- VYNIAS, D. Soybean Fibre: A Novel Fibre in the Textile Industry. **Soybean - Biochemistry, Chemistry and Physiology**, n. May, 2011.
- VYNIAS, D.; CARR, C. M. Investigation into the flame retardant properties of soybean fabric treated with sulphamic acid. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 109, n. 6, p. 3590–3595, 2008.
- XIE, K.; HOU, A.; ZHANG, Y. New polymer materials based on silicone-acrylic copolymer to improve fastness properties of reactive dyes on cotton fabrics. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, n. 1, p. 720–725, 2006.
- XU, Y. et al. Application of Gemini quaternary ammonium with ester groups in cationic P (St- co -BA) nanolatex and study on its antibacterial properties. **Materials Science and Engineering C**, v. 80, p. 417–424, 2017.
- YILMAZ, D. et al. Comparison of selected properties of eco-friendly soybean and other fibres. **Fibres and Textiles in Eastern Europe**, v. 23, n. 3, p. 14–24, 2015.
- YOU, J. et al. Development and application of an osthole microemulsion hydrogel for external drug evaluation. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 54, p. 1–11, 2019.
- ZHANG, Q.; ZHAN, X.; CHEN, F. Miniemulsion Polymerization of a Fluorinated Acrylate Copolymer: Kinetic Studies and Nanolatex Morphology Characterization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 104, n. 1, p. 641–647, 2006.
- ZHAO, H.; LU, Y. An efficient method to functionalize soybean protein fiber for fuse wire application. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 26, n. 11, p. 8616–8624, 2015.
- ZHENG, W.; GAO, F.; Ā, H. G. Carboxylated magnetic polymer nanolatexes: Preparation, characterization and biomedical applications. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 293, p. 199–205, 2005.
- ZHENG, Y.; CAO, Y.; PAN, G. High purity nanolatex prepared by ultrasonically irradiated emulsion polymerization. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 15, p. 314–

319, 2008.

ZHOU, J. et al. Synthesis of Nano-TiO₂/Fluorinated Polyacrylate Core-Shell Latex and Its Application in Fabric Finishing. **Polymer Composite**, v. 39, n. 12, p. 4467–4476, 2018.