



**Catarina Vieira
Ralheta**

**Novas dispersões aquosas com morfologia
controlada para revestimentos**



Universidade de Aveiro Departamento de Química
2014

**Catarina Vieira
Ralheta**

Novas dispersões aquosas com morfologia controlada para revestimentos

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química realizada sob a orientação científica da Doutora Ana Margarida Madeira Viegas de Barros-Timmons, Professora auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e do Doutor Jorge Alberto Salgueiro Vigário Moniz dos Santos, Engenheiro de Desenvolvimento da Resiquímica – Resinas Químicas SA.

Apoio financeiro da Resiquímica
Resinas Químicas, SA.

Apoio financeiro do Programa
Operacional Fatores de
Competitividade (COMPETE)

Apoio financeiro da FCT e do FSE no
âmbito do III Quadro Comunitário de
Apoio.

Resiquímica 


COMPETE

FCT
Fundação para a Ciência e a Tecnologia
MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E ENSINO SUPERIOR

Ao meu Querido Pai.

À minha Querida Irmã do Coração Ju.

o júri

presidente

Doutor Nelson Fernando Pacheco da Rocha
professor catedrático da Universidade de Aveiro

Doutor Armando Jorge Domingues Silvestre
professor associado com agregação da Universidade de Aveiro

Doutor Jorge Fernando Jordão Coelho
professor auxiliar da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Doutora Maria do Rosário Gomes Ribeiro
professora auxiliar do Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa

Doutor Fernão Domingos Montenegro Baptista Malheiro de Magalhães
professor auxiliar da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Doutora Ana Margarida Madeira Viegas de Barros-Timmons
professora auxiliar da Universidade de Aveiro

Doutor Jorge Alberto Salgueiro Vigário Moniz dos Santos
engenheiro de desenvolvimento da Resiquímica – Resinas Químicas, S.A.

agradecimentos

O trabalho desenvolvido e apresentado apenas foi possível devido à colaboração de diversas pessoas que contribuíram generosamente para a minha formação académica e pessoal, e às quais gostaria de deixar o meu sincero agradecimento:

Aos meus orientadores Professora Ana Barros e Doutor Jorge Moniz pela excelente orientação ao longo de todo o trabalho. Pelas considerações e discussões enriquecedoras, pelo rigor científico e elevado profissionalismo.

À Diretora Técnica da Resiquímica, Engenheira Susana Carvalho pela oportunidade de realizar o doutoramento em ambiente empresarial, pelo conhecimento transmitido e por ensinar a pensar diferente.

Ao Dr. Marcos Lagoa, Administrador da Resiquímica pela sua visão estratégica e formação técnica dos quadros de pessoal da empresa, bem como, pelo investimento de forma continuada no Laboratório de Investigação & Desenvolvimento.

Ao Professor Alessandro Gandini pelo entusiasmo e simplicidade sempre demonstrados e pela imensa capacidade de ensinar e motivar os seus alunos a quererem saber mais.

A todos os colegas do Departamento Técnico da Resiquímica: Laboratório de Investigação & Desenvolvimento (Rui Maia, Maria Godinho, Marta Santos, Jaime Silva e Marília Rocha), Laboratório de Assistência Técnica (Artur Correia, Anca Puiu, Maria España e Abílio Pereira) e do Laboratório de Controlo de Qualidade (Rui Noel, Sérgio Mendes e Isabel Miranda) pelo apoio técnico e pessoal sempre manifestado.

Às colegas de gabinete Conceição Mouro e Ana Mourão pela força sempre dada mesmo nos momentos mais difíceis. Ao André Vilhena pelo apoio pessoal e pela ajuda na procura de matérias-primas.

A todos os técnicos do Departamento de Química e do CICECO da Universidade de Aveiro, sempre disponíveis em contribuir para o enriquecimento deste trabalho: Sandra Magina, Belinda Soares, Violeta Girão e Paula Lacerda.

Ao Pedro Salgueiro pela valiosa ajuda no aspeto gráfico do trabalho.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) pela bolsa de Doutoramento em Empresas com a referência SFRH / BDE / 33430 / 2008.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) pelos projetos Pest-C/CTM/LA0011/2011 e Pest.-C/CTM/LA0011/2013.

À minha querida Irmã Mafalda e Cunhado Nuno pela motivação e serviços de baby-sitting tão preciosos.

A toda a Família e Amigos por todo o suporte que sempre me deram e pela energia que sempre me transmitiram.

A todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a execução do presente trabalho.

palavras-chave

Dispersões aquosas de polímeros, morfologia heterogénea, esmalte aquoso, emulsionantes com origem em fontes renováveis, planeamento de experiências.

resumo

O objetivo desta dissertação foi o desenvolvimento de dispersões poliméricas acrílicas, passíveis de serem usadas como ligantes em esmaltes aquosos que sejam capazes de conferir características especiais como elevada resistência ao empilhamento e à nódoa, assim como reduzir o impacto no ambiente quer através da utilização de matérias-primas de fontes renováveis, quer pela substituição de esmaltes de base solvente por esmaltes de base aquosa. Depois de uma introdução em que se contextualiza o conhecimento e as práticas nas áreas de polimerização em emulsão e revestimentos decorativos, são descritos e discutidos os resultados das várias etapas de desenvolvimento efetuadas ao longo do qual foram exploradas diferentes vias:

- Funcionalização de polímeros acrílicos procurando melhorar as propriedades de superfície através da introdução de monómeros com grupos funcionais amina, epóxido e acetoacetoxilo;
- Formulação de dispersões poliméricas com partículas de morfologia heterogénea, otimizando-se as suas propriedades de superfície em função da variação da composição monomérica das diferentes fases, da partição entre as duas fases poliméricas e diferentes níveis de monómero funcional. Complementaram-se os resultados com seleções afinadas baseadas em ensaios delineados através de planeamento de experiências.
- Modificação dos produtos obtidos para melhoria de propriedades de resistência à nódoa, através da adição de aditivos específicos;
- Teste de emulsionantes com origem em fontes renováveis quer aniónicos, quer não-iónicos.

Todas as dispersões aquosas foram caracterizadas de acordo com as suas características mais relevantes entre as quais a temperatura mínima de formação de filme, o tamanho médio de partícula e a formação de grumos. As formulações mais promissoras foram também caracterizadas por ^1H – NMR, FTIR, DSC, STEM e AFM). Seguidamente com essas dispersões foram preparados esmaltes com as dispersões aquosas mais promissoras que foram caracterizados exhaustivamente em termos de propriedades de relevo para a aplicação decorativa em madeira.

Os objetivos principais do trabalho foram atingidos, tendo sido desenvolvido um produto com morfologia heterogénea que apresenta elevada resistência ao empilhamento e propriedades antinódoa aceitáveis capaz de substituir os esmaltes de base solvente. A sua produção foi validada através do fabrico industrial (*scale-up*) e introdução no mercado. Relativamente à utilização de matérias-primas de fontes renováveis, esta carece ainda de otimizações futuras.

keywords

Aqueous polymeric dispersions, heterogeneous morphology, high gloss enamel, surfactants from renewable resources, design of experiments.

abstract

The objective of this work was the development of acrylic polymer dispersions to be used as binders in waterborne enamels with enhanced properties properties such as low tack and high stain resistance and to reduce the impact on the environment via the use of raw materials obtained from renewable resources as well as through the replacement of solventborne paints by waterborne ones.

After reviewing the fundamentals of emulsion polymerization and decorative coatings, the results of this work are presented and discussed. These include the study of the following pathways:

- Functionalization of acrylic polymer with the introduction of monomers with amine, epoxy and acetoacetoxy functional groups;
- Development of polymer dispersions with particles of heterogeneous morphology, whose surface properties were optimized as a function of monomer composition of the different phases, partition between the two polymeric phases and different contents of functional monomer. The results were complemented through fine-tuning selections based on the design of experiments;
- Modification of the products obtained for stain resistance properties via addition of specific additives;
- Evaluation of the use of emulsifiers derived from renewable sources both anionic and non-ionic.

The most relevant characteristics such minimum film forming temperature, particle size and grit content were assessed for all the aqueous dispersions prepared. The most promising formulations were further analysed by ^1H – RMN, FTIR, DSC, STEM and AFM. Next, the best dispersions were used to prepare Enamels. These coatings were thoroughly characterized in terms of their relevant properties for wood application.

Having developed a product with heterogeneous morphology which, due to its high blocking resistance and acceptable anti-stain properties, can replace solvent borne enamels, the main objectives of this work were attained. The industrial production was validated with an industrial batch (*scale-up*) and market introduction. As regards the use of raw materials from renewable sources, this requires further optimization.

ÍNDICE GERAL

Índices de figuras.....	i
Índice de tabelas.....	v
Lista de símbolos, unidades e abreviaturas	vi
CAPÍTULO 1 – ENQUADRAMENTO.....	1
CAPÍTULO 2 – INTRODUÇÃO	9
2.1. Dispersões aquosas de polímeros.....	12
2.1.1. Polimerização em emulsão	12
2.1.2. Mecanismos e cinética.....	14
2.1.3. Principais componentes e parâmetros operacionais	18
<i>a) Meio dispersante – fase contínua.....</i>	<i>18</i>
<i>b) Monómeros.....</i>	<i>18</i>
<i>c) Sistema de estabilização</i>	<i>20</i>
<i>d) Sistema de iniciação.....</i>	<i>24</i>
<i>e) Parâmetros operacionais</i>	<i>25</i>
2.1.4. Partículas com morfologia homogénea e heterogénea	28
<i>a) Desenvolvimento de morfologia heterogénea das partículas.....</i>	<i>32</i>
<i>b) Fatores que influenciam a morfologia das partículas</i>	<i>33</i>
2.1.5. Funcionalização das dispersões aquosas de polímeros.....	38
2.1.6. Dispersões aquosas de polímeros amigas do ambiente	40
2.2. Revestimentos aquosos decorativos.....	42
2.2.1. Principais tipos de revestimentos.....	42
2.2.2. Principais constituintes de uma tinta.....	44
2.2.3. Enquadramento legal (legislação COV).....	49
2.2.4. Revestimentos decorativos de elevado desempenho.....	51
CAPÍTULO 3 – ESMALTES AQUOSOS DO MERCADO PORTUGUÊS.....	53
3.1. Aplicabilidade e comportamento reológico	56
3.2. Propriedades óticas.....	58
3.3. Opacidade.....	60
3.4. Resistência ao empilhamento e dureza	61
3.5. Aderência.....	63
3.6. Resistência a agentes externos	65

CAPÍTULO 4 – DESENVOLVIMENTO DE DISPERSÕES AQUOSAS DE MORFOLOGIA HOMOGÉNEA E HETEROGÉNEA	69
4.1. Dispersões aquosas de polímeros com monómeros funcionais	71
4.2. Dispersões aquosas com morfologia heterogénea	86
4.2.1. Estudo do efeito da sequência de adição dos monómeros	87
4.2.2. Estudo da proporção das fases poliméricas	91
4.2.3. Estudo do efeito da natureza dos emulsionantes	92
4.2.4. Estudo da seleção de monómero funcional.....	96
4.2.5. Estudo da localização do monómero funcional	98
4.2.6. Aplicação de metodologia Taguchi na otimização experimental	101
4.3. Modificação das dispersões aquosas de polímeros para propriedades especiais de aplicação	119
CAPÍTULO 5 – UTILIZAÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS OBTIDAS DE FONTES RENOVÁVEIS ..	125
5.1. Dispersões aquosas de polímeros com morfologia homogénea	129
5.2. Dispersões aquosas de polímeros com morfologia heterogénea	134
CAPÍTULO 6 – ADAPTAÇÃO À ESCALA INDUSTRIAL DOS ENSAIOS LABORATORIAIS	139
CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES	145
CAPÍTULO 8 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	149
8.1. Síntese de dispersões aquosas de polímeros	151
8.1.1. Matérias-primas	151
8.1.2. Equipamento.....	152
8.1.3. Polimerização	152
8.1.4. Dispersões aquosas de polímeros à escala industrial	155
8.2. Caracterização das dispersões aquosas de polímeros	157
8.3. Produção de revestimentos	160
8.3.1. Matérias-primas	160
8.3.2. Equipamento.....	160
8.3.3. Preparação de revestimentos.....	160
8.4. Caracterização de revestimentos	164
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	169
ANEXO I	183
ANEXO II	189

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	– Polimerização em emulsão	14
Figura 2.2	– Mecanismos envolvidos na polimerização em emulsão.....	15
Figura 2.3	– Exemplos de monómeros mais usados no fabrico de dispersões aquosas poliméricas.....	19
Figura 2.4	– Exemplos de monómeros estabilizadores presentes em dispersões aquosas poliméricas.....	20
Figura 2.5	– Exemplos de diferentes formas de micelas.....	21
Figura 2.6	– Variação da energia potencial em função da distância entre duas partículas carregadas negativamente como resultado das forças competitivas de atração e repulsão existentes no sistema	22
Figura 2.7	– Reação de decomposição térmica de um persulfato a partir da ligação peróxido.....	24
Figura 2.8	– Reatores utilizados no fabrico de polímeros com diferentes modos de operação: a) processo em descontínuo, b) processo semi-contínuo e c) processo contínuo (tubular e perfeitamente agitado).....	25
Figura 2.9	– Agitador de tipo âncora	27
Figura 2.10	– Agitador de pás do tipo <i>intermig</i>	27
Figura 2.11	– Fluxograma para o processo semi-contínuo de polimerização em emulsão.....	28
Figura 2.12	– Estruturas possíveis de partículas poliméricas com morfologia heterogénea, onde 1 – polímero 1; 2 – polímero 2; M2 – monómero 2	31
Figura 2.13	– Exemplos de monómeros funcionais usados em dispersões aquosas poliméricas	40
Figura 2.14	– Aspeto dos filmes de revestimentos com baixo e alto CPV respectivamente: a) filme contínuo (sem porosidade) e b) filme poroso....	43
Figura 2.15	– Tipos de revestimentos aquosos de acordo com a sua aplicação e ligantes apropriados	46
Figura 3.1	– Curvas reológicas de um esmalte aquoso com ligante de dispersão acrílica (–) e de um esmalte de base solvente com ligante de solução alquídica (--)	57
Figura 3.2	– Características reológicas de produtos formulados e sua correlação com tipo de viscosidade	58
Figura 3.3	– Resultados de brilho especular dos esmaltes aquosos disponíveis no mercado.....	59
Figura 3.4	– Coordenadas do sistema CIELab.....	60
Figura 3.5	– Exemplificação do método de teste da resistência ao empilhamento: a) simulação de contato direto dos revestimentos sob pressão; b) provetes de revestimento em contacto	61

Figura 3.6 – Resultados de empilhamento dos esmaltes aquosos disponíveis no mercado	62
Figura 3.7 – Resultados de dureza pendular König (após 14 dias de secagem) dos esmaltes aquosos disponíveis no mercado	63
Figura 3.8 – Aplicação revestimento sobre substrato: a) em ambiente seco; b) em ambiente húmido.....	64
Figura 3.9 – a) Exemplificação de montagem para ensaio de tração de um revestimento e b) pormenor de um destacamento da ligação revestimento/substrato (vidro).....	64
Figura 3.10 – Aderência ao substrato (em seco) dos esmaltes aquosos disponíveis no mercado	65
Figura 3.11 – Aderência ao substrato (em húmido) dos esmaltes aquosos disponíveis no mercado	65
Figura 3.12 – Resultados de resistência química dos esmaltes aquosos disponíveis no mercado	66
Figura 3.13 – Resultados de resistência à nódoa dos esmaltes aquosos disponíveis no mercado	67
Figura 4.1 – a) Aspeto da amostra após liofilização; b) espectro de FTIR – ATR da dispersão 1.....	73
Figura 4.2 – a) Aspeto da amostra após liofilização; b) espectro de FTIR – ATR da dispersão 2.....	74
Figura 4.3 – Espectro de ^1H – NMR da dispersão 1	75
Figura 4.4 – Espectro de ^1H – NMR da dispersão 2	75
Figura 4.5 – Termograma da dispersão 1	77
Figura 4.6 – Termograma da dispersão 2	78
Figura 4.7 – Imagens de STEM: a) dispersão 1 e b) dispersão 2	78
Figura 4.8 – Imagem de AFM da dispersão 1	79
Figura 4.9 – Imagem de AFM da dispersão 2.....	80
Figura 4.10 – Resultados de aderência (em seco) dos esmaltes produzidos com as dispersões 1 e 2.....	81
Figura 4.11 – Resultados de aderência (em húmido) dos esmaltes produzidos com as dispersões 1 e 2.....	82
Figura 4.12 – Modo de atuação possível do promotor de aderência viniltrimetoxisilano .	82
Figura 4.13 – Resultados de resistência à nódoa dos esmaltes produzidos com as dispersões 1 e 2.....	83
Figura 4.14 – Mecanismo de reticulação entre polímeros funcionalizados com AAEM e diamina.....	85
Figura 4.15 – Imagens de SEM em modo de transmissão da dispersão 6 e 7.....	89
Figura 4.16 – Processo de filmificação: a) polímeros em emulsão; b) polímeros em solução.....	93

Figura 4.17 – Resultados de brilho especular obtidos nos esmaltes aquosos utilizando as dispersões aquosas poliméricas sintetizadas	105
Figura 4.18 – Análise gráfica da tabela de respostas do parâmetro brilho especular obtidos com os revestimentos formulados com as dispersões resultantes do planeamento de experiências	107
Figura 4.19 – Análise gráfica da tabela de respostas do parâmetro empilhamento obtidos com os revestimentos formulados com as dispersões resultantes do planeamento de experiências	108
Figura 4.20 – Resultados de dureza pendular König obtidos nos esmaltes aquosos preparados utilizando as dispersões aquosas poliméricas sintetizadas ..	109
Figura 4.21 – Comparação de resultados obtidos no teste de resistência química nos esmaltes aquosos preparados utilizando as dispersões com morfologia heterogénea.....	110
Figura 4.22 – Resultados de resistência à nódoa (após remoção com lenço papel seco) obtidos para os esmaltes aquosos preparados com as dispersões aquosas poliméricas sintetizadas	110
Figura 4.23 – Imagem de SEM em modo de transmissão da dispersão 24.....	112
Figura 4.24 – a) Aspeto da amostra após liofilização; b) espectro de FTIR – ATR da dispersão 24.....	113
Figura 4.25 – Espectro de ¹ H – NMR da dispersão 24.....	114
Figura 4.26 – Termograma de DSC obtido a partir da dispersão 24.....	114
Figura 4.27 – Imagem de AFM do filme da dispersão 24.....	116
Figura 4.28 – Comparação de resultados obtidos no teste de resistência química nos esmaltes aquosos preparados utilizando as dispersões das dispersões 1, 2 e 24.	117
Figura 4.29 – Comparação de resultados obtidos no teste de resistência à nódoa nos esmaltes aquosos preparados utilizando as dispersões 1, 2 e 24	118
Figura 4.30 – Comparação de resultados obtidos no teste de aderência (em húmido) nos esmaltes aquosos preparados utilizando as dispersões 1, 2 e 24.	118
Figura 4.31 – Resultados de resistência à nódoa (remoção com papel seco) obtidos nas tintas antinódoa utilizando as dispersões aquosas poliméricas sintetizadas.....	121
Figura 4.32 – Resultados de resistência à nódoa (remoção com pano húmido) obtidos nas tintas antinódoa utilizando as dispersões aquosas poliméricas sintetizadas.	121
Figura 4.33 – Resultados de resistência à nódoa (remoção com pano húmido e detergente de limpeza) obtidos nas tintas antinódoas utilizando as dispersões aquosas poliméricas sintetizadas.	122
Figura 4.34 – Resultados de resistência à nódoa (com diferentes tipos de agentes) obtidos nas tintas antinódoa utilizando as dispersões aquosas poliméricas sintetizadas	122
Figura 5.1 – Determinação de CMC dos emulsionantes de origem renovável	128

Figura 8.1 – Montagem experimental utilizada na síntese das dispersões aquosas poliméricas	155
Figura 8.2 – Imagem da fábrica de dispersões aquosas da Resiquímica.....	156
Figura 8.3 – Esquema de controlo automático para um reator de produção de dispersões aquosas	157
Figura 8.4 – Imagem do dispersor de alta velocidade e dos homogeneizadores utilizados na produção dos esmaltes aquosos e tintas antinódoa	161
Figura 8.5 – Imagem da sala climatizada do Laboratório de Assistência Técnica onde se efetuam as aplicações dos esmaltes aquosos e tintas antinódoa produzidos	164

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1	– Valores de T_g de alguns homopolímeros.....	19
Tabela 2.2	– Propriedades dos revestimentos em função do CPV.....	44
Tabela 2.3	– Índice de refração de diferentes pigmentos	47
Tabela 3.1	– Caracterização dos principais esmaltes aquosos disponíveis no mercado português.....	55
Tabela 4.1	– Caracterização das dispersões aquosas poliméricas 1 e 2	72
Tabela 4.2	– Valores de ângulo de contacto dos filmes das dispersões aquosas 1 e 2.	79
Tabela 4.3	– Caracterização dos esmaltes aquosos preparados utilizando as dispersões 1 e 2.....	80
Tabela 4.4	– Caracterização das dispersões aquosas poliméricas funcionais com morfologia homogénea.....	84
Tabela 4.5	– Caracterização das dispersões aquosas poliméricas com morfologia heterogénea no estudo da sequência de adição dos monómeros.....	88
Tabela 4.6	– Caracterização dos esmaltes aquosos preparados utilizando as dispersões aquosas com morfologia heterogénea 6 e 7.....	90
Tabela 4.7	– Caracterização das dispersões aquosas poliméricas com diferentes proporções de fases flexível e rígida.....	91
Tabela 4.8	– Caracterização dos esmaltes aquosos preparados utilizando as dispersões com morfologia heterogénea 6 e 8	92
Tabela 4.9	– Caracterização das dispersões aquosas poliméricas com morfologia heterogénea e variação do tipo de emulsionantes.....	94
Tabela 4.10	– Caracterização dos esmaltes aquosos preparados utilizando as dispersões com morfologia heterogénea 6, 9, 10, 11 e 12	95
Tabela 4.11	– Caracterização de dispersões aquosas poliméricas com morfologia heterogénea preparadas utilizando diferentes monómeros funcionais	97
Tabela 4.12	– Caracterização dos esmaltes aquosos preparados utilizando as dispersões com diferentes monómeros funcionais.	98
Tabela 4.13	– Caracterização das dispersões aquosas poliméricas com morfologia heterogénea com diferentes localizações do monómero reticulante.	99
Tabela 4.14	– Caracterização dos esmaltes aquosos preparados utilizando as dispersões diferentes localizações do monómero reticulante	100
Tabela 4.15	– Fatores estudados no desenho de experiências.....	101
Tabela 4.16	– Matriz ortogonal das experiências a efetuar segundo a metodologia de Taguchi.....	102
Tabela 4.17	– Combinações das experiências efetuadas na síntese de dispersões aquosas poliméricas com morfologia heterogénea de acordo com a metodologia Taguchi	102
Tabela 4.18	– Caracterização das polymerizações efetuadas de acordo com o planeamento de experiências.....	103

Tabela 4.19 –	Caracterização dos esmaltes aquosos preparados utilizando as dispersões resultantes do planeamento de experiências	105
Tabela 4.20 –	Tabela de respostas do parâmetro brilho especular a 20 ° obtidos para os revestimentos formulados com as dispersões sintetizadas resultantes do planeamento de experiências.....	106
Tabela 4.21 –	Caracterização da dispersão 24.	111
Tabela 4.22 –	Valores de ângulo de contacto obtidos com as dispersões aquosas 1, 2 e 24	115
Tabela 4.23 –	Caracterização do esmalte aquoso preparado com a dispersão 24.....	117
Tabela 4.24 –	Resultados obtidos na modificação de dispersões com morfologia homogénea e heterogénea	120
Tabela 5.1	– Emulsionantes testados com origem em fontes renováveis	129
Tabela 5.2	– Resultados obtidos nas polimerizações efetuadas com emulsionantes com origem em fontes renováveis	130
Tabela 5.3	– Valores de T_g obtidos para os filmes das dispersões preparadas com emulsionantes com origem em fontes renováveis	132
Tabela 5.4	– Valores de ângulo de contacto dos filmes das dispersões aquosas preparadas com emulsionantes com origem em fontes renováveis	132
Tabela 5.5	– Caracterização dos filmes de esmaltes aquosos obtidos utilizando as dispersões aquosas poliméricas sintetizadas com emulsionantes com origem em fontes renováveis	133
Tabela 5.6	– Caracterização das dispersões com morfologia heterogénea preparadas usando emulsionantes com origem em fontes renováveis ...	134
Tabela 5.7	– Valores de T_g obtidos das amostras preparadas com emulsionantes com origem em fontes renováveis e morfologia heterogénea	135
Tabela 5.8	– Valores de ângulo de contacto dos filmes das dispersões aquosas preparadas com emulsionantes com origem em fontes renováveis	135
Tabela 5.9	– Resultados obtidos na caracterização dos esmaltes aquosos utilizando as dispersões aquosas poliméricas sintetizadas com emulsionantes com origem em fontes renováveis	136
Tabela 6.1	– Resultados obtidos na preparação de dispersões à escala laboratorial e à escala industrial	142
Tabela 6.2	– Comparação entre os resultados obtidos em esmaltes aquosos preparados utilizando os produtos laboratorial e industrial.....	143
Tabela 6.3	– Comparação entre os resultados obtidos para os esmaltes preparados utilizando diferentes lotes de fábrica.....	144
Tabela 8.1	– Fórmula base utilizada na síntese das dispersões aquosas com morfologia homogénea.	153
Tabela 8.2	– Formulação de esmaltes aquosos utilizada.....	162
Tabela 8.3	– Formulação de tinta antinódoa utilizada	163

LISTA DE SÍMBOLOS, UNIDADES E ABREVIATURAS

AAEM – METACRILATO DE ACETOACETOXIETILO

ABu – ACRILATO DE BUTILO

AFM – MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

APEO – ALQUILFENOLETÓXILADO

APG – ALQUIL POLIGLICÓSIDOS

ATC – AGENTES DE TRANSFERÊNCIA DE CADEIA

BIT – 1,2 - BENZOISOTIAZOLINONA

CIT – CLOROMETILISOTIAZOLINONA

CMC – CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA

CPV – CONCENTRAÇÃO DE PIGMENTOS EM VOLUME

CPVc – CONCENTRAÇÃO DE PIGMENTOS EM VOLUME CRÍTICA

COV – COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS

DLS – DISPERSÃO DINÂMICA DE LUZ

DLVO – TEORIA DE JAGUIN LANDAU VERWEY OVERBEEK

DMAEMA – METACRILATO DE 2-(DIMETILAMINO)ETILO

DSC – CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARRIMENTO

EDTA – ÁCIDO ETILENODIAMINO TETRA-ACÉTICO

EDX – ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA

EN – NORMA EUROPEIA

FTIR – ATR – ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER –
REFLETÂNCIA TOTAL ATENUADA

GMA – METACRILATO DE GLICIDILO

ICP – AES – ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA POR PLASMA ACOPLADO
INDUTIVAMENTE

ISO – ORGANIZAÇÃO INTERNACIONAL DE NORMALIZAÇÃO

KU – UNIDADE KREBS

MAM – METACRILATO DE METILO

MEHQ – 4-METOXIFENOL

MIT – 2- METILCLOROMETILISOTIAZOLINONA

N_A – NÚMERO DE AVOGADRO

N_p – NÚMERO DE PARTÍCULAS

NP – NORMA PORTUGUESA

¹H – NMR – RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTÃO 1

PDMAEMA – POLI(METACRILATO DE DIMETILAMINOETILO)

PE – POLIETILENO

PMMA – POLI(METIL METACRILATO)

PP – POLIPROPILENO

PVC – POLI(CLORETO DE VINILO)

RMS *Roughness* – RAIZ QUADRADA DA RUGOSIDADE

R_p^{*} – VELOCIDADE DE POLIMERIZAÇÃO

RP – RESÍDUO AO PENEIRO

RS – RESÍDUO SÓLIDO

RTM – RESISTÊNCIA TERMOMECÂNICA

SEM – MICROSCOPIA DE VARRIMENTO ELETRÓNICO

STEM – MICROSCOPIA DE VARRIMENTO ELETRÓNICO EM MODO DE TRANSMISSÃO

TEM – MICROSCOPIA DE TRANSMISSÃO ELETRÓNICA

T_f – TEMPERATURA DE FUSÃO

T_g – TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA

TMFF – TEMPERATURA MÍNIMA DE FORMAÇÃO DE FILME

TMP – TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULA

u.b. – UNIDADES DE BRILHO

UV – ULTRA VIOLETA

VEOVA – VERSATATO DE VINILO

VTMS – TRIMETOXI(VINIL)SILANO

XPS – ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRÕES DE RAIOS-X

EXCETO ONDE INDICADO EM CONTRÁRIO, TODAS AS % REFERIDAS NO PRESENTE TRABALHO CORRESPONDEM A MASSA/MASSA (m/m).

PARA FACILIDADE DE COMPREENSÃO OS NOMES DE ALGUNS MONÓMEROS FUNCIONAIS UTILIZADOS NO PRESENTE TRABALHO DIZEM RESPEITO AO NOME COMERCIAL PELO QUAL SÃO CONHECIDOS E NÃO PELO NOME IUPAC. DE SEGUIDA SÃO INDICADAS AS RESPETIVAS CORRESPONDÊNCIAS:

METACRILATO DE ACETOACETOXIEILO – 3-OXOBUTANOATO DE 2-(METACRILÓILOXI)EILO;

METACRILATO DE GLICIDIO – METACRILATO DE OXIRAN-2-ILMETILO.

CAPÍTULO 1 – ENQUADRAMENTO

CAPÍTULO 1 – ENQUADRAMENTO

Os revestimentos decorativos, como é o caso das tintas, esmaltes e vernizes, apresentam como principais funções a proteção dos substratos e a componente estética. Estes podem ser classificados de acordo com o ligante (tipo de polímero constituinte) em dois grupos maioritários: os revestimentos de base solvente e os revestimentos de base aquosa. Contudo, alguns compostos existentes nestes revestimentos apresentam carácter prejudicial tanto para o meio ambiente como para o Homem. Neste contexto, surge a Diretiva 2004/42/CE de 21 de abril de 2004 que veio reduzir o conteúdo de compostos orgânicos voláteis (COV) em tintas, vernizes e produtos de retoque de veículos. A referida legislação favorece a redução dos sistemas de base solvente, sendo por isso necessário o desenvolvimento tecnológico no sentido de criar alternativas viáveis para a substituição gradual destes produtos e/ou para a redução das emissões de COV. Atualmente existem já algumas vias como o aumento do teor de sólidos nos produtos de base solvente, a substituição de produtos de base solvente por produtos de base aquosa e a redução do teor de compostos orgânicos voláteis nos produtos aquosos. Uma via possível para formular produtos de base solvente respeitando a legislação é através do desenvolvimento de resinas com aumento do seu conteúdo em polímero e consequente diminuição da quantidade de solventes orgânicos de diluição. Assim, já se encontram comercialmente disponíveis revestimentos formulados com resinas com elevado teor em sólidos (até 100%) e revestimentos formulados com misturas de resinas com elevado conteúdo em polímero (por exemplo: mistura de resina com ~85% e ~60% de sólidos). Todavia, a tendência consiste na utilização de sistemas de base aquosa e nesse campo os desenvolvimentos voltam-se para a substituição de matérias-primas por alternativas mais amigas do ambiente, originando produtos verdes e que utilizem polímeros naturais. Outra opção possível é o recurso a diferentes estratégias nos processos de fabrico que permitam controlar melhor as características do polímero, tais como o peso molecular e a sua estrutura, e assim aproximar o mais possível o desempenho dos produtos aquosos aos de base solvente.

Um dos principais componentes de uma tinta de base aquosa é o polímero utilizado como veículo ou ligante. Este cumpre várias funções tais como: manter os componentes da tinta unidos, garantir a aderência da tinta ao substrato, proteger o mesmo e conferir brilho. No caso das tintas de base aquosa, este polímero é preparado e introduzido na tinta na forma de dispersão aquosa, estabilizada por agentes tensioativos. Tais ligantes

são polímeros com pesos moleculares elevados e consistem em partículas com um tamanho médio à escala sub-micrométrica que, após evaporação do meio contínuo (água) e coalescência das partículas poliméricas, formam filmes homogéneos.

O sistema de polimerização em emulsão e a estabilização das dispersões poliméricas obtidas é constituído por emulsionantes, geralmente de carácter aniónico ou não iónico que podem ser utilizados individualmente ou combinados. Classicamente os emulsionantes mais utilizados e com melhores resultados têm sido do tipo alquilfenoletoxilados geralmente denominados por APEO. Contudo, a sua substituição é necessária dado que estes produtos apresentam ecotoxicidade. Diferentes alternativas têm sido propostas pelos fabricantes com maior ou menor sucesso (por exemplo compostos à base de álcoois de ácidos gordos naturais, entre outros). Por outro lado, existe um interesse crescente em estudar as potencialidades de diferentes emulsionantes poliméricos derivados de fontes renováveis para esta aplicação, nomeadamente os derivados polissacarídeos.

Assim, a obtenção do polímero com a arquitetura adequada é determinante nas suas propriedades técnicas finais. A este nível, a evolução tecnológica nos processos de síntese de polimerização em emulsão (como, por exemplo, diferentes formas de alimentação dos monómeros durante o processo de polimerização, o que permite obter polímeros com morfologias heterogéneas e com um desempenho substancialmente superior) torna possível partir de uma formulação com uma composição monomérica comum e obter polímeros com estruturas morfológicas substancialmente diferentes e conseqüentemente produtos com propriedades finais completamente distintas. Por exemplo, o controlo rigoroso da alimentação dos monómeros durante o processo de polimerização, permite obter polímeros com morfologias heterogéneas e com um desempenho substancialmente superior.

No caso dos revestimentos de interior de elevado desempenho, estes deverão também apresentar propriedades antinódoa ou pelo menos de fácil remoção sem que o filme de tinta sofra qualquer dano. Tal é possível através de funcionalidades específicas a incluir no polímero, que alteraram as propriedades de superfície do revestimento, aumentando a repelência a vários tipos de nódoas.

Considerando os aspetos referidos anteriormente, é objetivo geral deste trabalho a obtenção de dispersões poliméricas estabilizadas com emulsionantes de origem renovável, cujas partículas possuam morfologia heterogénea e confirmem às tintas com eles formuladas características de elevado desempenho. Pretende-se assim desenvolver um produto que reúna características amigas do ambiente e simultaneamente permita a

formulação de revestimentos de elevado desempenho, nomeadamente com elevada resistência à nódoa e ao empilhamento.

Desta forma, são objetivos específicos deste trabalho:

- A caracterização de revestimentos (esmaltes aquosos) existentes no mercado;
- A síntese e caracterização de dispersões aquosas poliméricas com características relevantes (elevada resistência ao empilhamento e à nódoa) de modo a serem utilizados em revestimentos decorativos que cumpram a legislação em vigor;
- A caracterização dos revestimentos aquosos fabricados com os polímeros sintetizados;
- A industrialização dos produtos desenvolvidos.

Os objetivos específicos anteriormente apresentados são de grande interesse para a Resiquímica – Resinas Químicas, S.A. empresa onde foi realizada grande parte do trabalho prático, uma vez que se trata de uma empresa produtora de polímeros cujo mercado alvo tem sido sobretudo a indústria das tintas e revestimentos.

A Resiquímica – Resinas Químicas, S.A. foi constituída em 1957, com o primeiro nome de Resintela, adotando a sua atual denominação em 1961. Com uma participação de 25% do seu capital, a Socer – Sociedade Central de Resinas foi o grande impulsionador da empresa com o objetivo de valorizar a colofónia (extraída da resina do pinheiro) que representava o produto de base da sua atividade. Para tal, aliou-se a parceiros internacionais com competências reconhecidas na indústria de polímeros. Ao longo da sua história destaca-se a ligação à Hoechst AG, que durante mais de 30 anos deteve dois terços do capital da Resiquímica. Desde 2002, a Resiquímica é uma empresa totalmente financiada pelo seu sócio fundador, a Socer, grupo familiar atualmente nas suas 3.^a e 4.^a gerações. Presentemente, a Resiquímica – Resinas Químicas S.A. conta com cerca de 110 colaboradores e duas unidades fabris situadas em Mem Martins, Sintra.

De modo a aumentar a sua competitividade, em 2004 foi efetuado um investimento significativo com vista à total reestruturação dos laboratórios, que contam atualmente com 15 colaboradores. Assim, além do Laboratório de Assistência Técnica e do Laboratório de Controlo de Qualidade previamente existentes, foi criado o Laboratório de Investigação & Desenvolvimento. Posteriormente, e com vista à abordagem de investigação dirigida, a Resiquímica associou-se a redes de investigação com universidades e outras empresas.

Exemplos destes consórcios são a participação na Rede de Competência em Polímeros¹ (**RCP**) e na plataforma Investigação e Desenvolvimento em Polímeros de Fontes Renováveis² (**IDPoR**). Estas redes permitem a Investigação & Desenvolvimento em consórcio, promovendo desta forma a valorização do conhecimento para os seus participantes, como é o caso particular do presente trabalho de doutoramento.

Como resultado direto desta parceria foi possível enriquecer o trabalho desenvolvido na Resiquímica através do suporte técnico especializado e existente na Universidade de Aveiro. De salientar as caracterizações efetuadas pelos técnicos especialistas da plataforma nomeadamente no que concerne a ressonância magnética nuclear, a microscopia de varrimento eletrónico, a microscopia de força atómica, a calorimetria diferencial de varrimento, entre outras.

Esta dissertação encontra-se dividida em oito capítulos, sendo que o segundo capítulo compreende uma revisão dos aspetos fundamentais relacionados com as dispersões aquosas poliméricas, os principais componentes e parâmetros operacionais relevantes para o processo de obtenção de polímeros com diferentes morfologias, bem como a introdução nos polímeros de funcionalidades específicas e a utilização de matérias-primas mais amigas do ambiente. Por fim, é feito um breve resumo sobre os revestimentos aquosos decorativos, o seu enquadramento legal e as suas propriedades.

No terceiro capítulo é apresentado um estudo de esmaltes aquosos existentes no mercado português, no qual são discutidas as características mais importantes a considerar em revestimentos de elevado desempenho.

O quarto capítulo compreende a apresentação e discussão dos resultados obtidos na síntese e caracterização das dispersões preparadas com diferentes morfologias e diferentes funcionalidades e o seu impacto nas características finais dos revestimentos de elevado desempenho. De referir a utilização da metodologia do planeamento de experiências com vista à otimização do trabalho experimental efetuado. Assim, no sentido de melhor avaliar o efeito dos diferentes fatores que podem influenciar as características e desempenho dos látexes, foi aplicado o método de Taguchi do qual resultou um conjunto de oito experiências (fruto de uma matriz combinatória do referido método) com resultados interessantes.

¹ **RCP** – Entidade privada do sistema científico nacional constituída por diversas empresas e universidades, com o objetivo de formar uma rede de empresas e centros de Investigação e Desenvolvimento.

² **IDPoR** –Parceria entre a Universidade de Aveiro e diferentes empresas com o objetivo de criação de conhecimento na área dos polímeros de fontes renováveis, que venha a permitir o desenvolvimento de novos produtos e processos.

O quinto capítulo é dedicado ao estudo da substituição do sistema de estabilização convencional por tensioativos provenientes de fontes renováveis. Pretende-se neste capítulo estudar algumas das opções comercialmente disponíveis e desta forma desenvolver dispersões mais amigas do Ambiente.

No sexto capítulo são apresentados e discutidos os resultados da adaptação à escala industrial dos ensaios laboratoriais. Tendo em conta as variáveis que podem conduzir à discrepância de resultados obtidos nas duas escalas foram preparados esmaltes aquosos com as dispersões obtidas laboratorialmente e industrialmente e comparados os níveis de desempenho. Ainda a referir que os desenvolvimentos laboratoriais foram efetuados com base na capacidade de produção da unidade fabril da Resiquímica, o que significa que, apesar de já se encontrarem descritas na literatura estratégias de polimerização alternativas que permitem obter produtos com ótimo desempenho, estas não serão discutidas por não ser possível produzir a nível fabril tendo em conta as infraestruturas existentes. Desta forma, a seleção das condições de reação (como por exemplo o tipo de agitação, tipo de reator, forma de alimentação do reator entre outras) foram efetuadas tendo em conta a realidade industrial da Resiquímica.

No sétimo capítulo são apresentadas as conclusões que advêm deste estudo assim como as perspetivas de trabalhos futuros.

Por fim, é descrita a parte experimental executada em todo o trabalho envolvido, isto é, os métodos de síntese de dispersões aquosas com morfologia homogénea *versus* heterogénea, as técnicas usadas na sua caracterização, bem como o procedimento seguido no fabrico dos revestimentos de elevado desempenho e a respetiva caracterização.

CAPÍTULO 2 – INTRODUÇÃO

2.1. Dispersões aquosas de polímeros	12
2.1.1. Polimerização em emulsão.....	12
2.1.2. Mecanismos e cinética	14
2.1.3. Principais componentes e parâmetros operacionais	18
<i>a) Meio dispersante – fase contínua</i>	18
<i>b) Monómeros</i>	18
<i>c) Sistema de estabilização</i>	20
<i>d) Sistema de iniciação</i>	24
<i>e) Parâmetros operacionais</i>	25
2.1.4. Partículas com morfologia homogénea e heterogénea	28
<i>a) Desenvolvimento de morfologia heterogénea das partículas</i>	32
<i>b) Fatores que influenciam a morfologia das partículas</i>	33
2.1.5. Funcionalização das dispersões aquosas de polímeros	38
2.1.6. Dispersões aquosas de polímeros amigas do ambiente	40
2.2. Revestimentos aquosos decorativos	42
2.2.1. Principais tipos de revestimentos	42
2.2.2. Principais constituintes de uma tinta	44
2.2.3. Enquadramento legal (legislação COV)	49
2.2.4. Revestimentos decorativos de elevado desempenho	51

CAPÍTULO 2 – INTRODUÇÃO

O presente capítulo encontra-se dividido em duas partes principais: as dispersões aquosas de polímeros e os revestimentos aquosos decorativos. Na primeira parte serão abordadas as partículas poliméricas com diferentes morfologias, bem como a sua funcionalização com vista à otimização de determinadas características (como por exemplo elevada resistência ao empilhamento e à nódoa). Neste âmbito serão também discutidos os parâmetros operacionais do fabrico de dispersões aquosas e o desenvolvimento de polímeros mais amigos do Ambiente através da introdução de tensoativos provenientes de fontes de origem renovável. O final deste capítulo será dedicado aos revestimentos aquosos decorativos e o respetivo enquadramento da legislação atualmente em vigor.

Os polímeros fazem parte do nosso quotidiano, mas a sua definição foi de difícil consenso dentro da comunidade científica. Hoje sabemos que se trata de macromoléculas constituídas por unidades que se repetem e que se encontram ligadas covalentemente entre si. Estas macromoléculas são normalmente preparadas por duas principais vias – a polimerização por etapas e a polimerização por adição – e diversas técnicas de polimerização, sendo as principais a polimerização na massa, em solução, em suspensão e em emulsão.

A polimerização em emulsão é uma tecnologia muito importante na preparação de polímeros acrílicos, vinílicos e de cloreto de vinilo, bem como na produção de uma grande variedade de copolímeros. Nesta técnica as gotas de monómero são dispersas na fase aquosa e a polimerização decorre na presença de iniciadores solúveis em água [Athey, 1991; Cowie e Arrighi, 2008]. Do ponto de vista prático podemos dizer que o objetivo da polimerização em emulsão é a obtenção de forma controlada de polímeros com elevado peso molecular que se apresentem num meio líquido com baixa viscosidade. A formulação em emulsão (aquosa) em vez de solução faz com que o produto final apresente uma viscosidade independente do peso molecular do polímero.

A polimerização em emulsão oferece diversas vantagens relativamente à polimerização em massa, solução e suspensão, como sejam a rapidez, isto é, as reações envolvidas são relativamente rápidas sendo o calor de polimerização produzido facilmente removido através da fase aquosa. Além disso, na maioria dos outros tipos de polimerização, a velocidade de polimerização é inversamente proporcional ao peso molecular, contudo, no presente caso a velocidade de polimerização e o peso molecular

podem ser simultaneamente elevados como resultado da compartimentação das partículas poliméricas em crescimento. Outra vantagem da polimerização em emulsão é a flexibilidade, ou seja, as características dos produtos podem ser “desenhadas” de acordo com as necessidades da aplicação. Desta forma, recorre-se a diferentes tipos de monómeros, processos e aditivos durante a polimerização obtendo-se produtos com propriedades especiais, como por exemplo, com diferentes morfologias, distintos pesos moleculares ou grupos funcionais.

Os polímeros produzidos por polimerização em emulsão podem ter diversas aplicações, como por exemplo: a produção de borrachas sintéticas [Bovey e colaboradores, 1965], adesivos [Sakdapipanich e colaboradores, 2006], revestimentos e ligantes [Schwartz e Baumstark, 2001], modificadores reológicos [English e colaboradores, 1999], suportes poliméricos para purificação de proteínas [Kondo e colaboradores, 1994], libertação controlada de fármacos [Kawaguchi, 2000], entre outras [Chern, 2006]. A utilização da polimerização em emulsão na produção de revestimentos permite ainda minimizar as emissões de compostos orgânicos voláteis, já que o polímero se encontra num meio aquoso, em vez de num solvente orgânico.

2.1. Dispersões aquosas de polímeros

2.1.1. Polimerização em emulsão

A polimerização em emulsão como forma de preparação de dispersões poliméricas foi utilizada pela primeira vez durante a Segunda Guerra Mundial para a produção de borrachas sintéticas a partir de butadieno e estireno. Este foi o início da indústria da borracha sintética nos Estados Unidos da América. Tratou-se de um desenvolvimento necessário pois as forças navais japonesas ameaçaram o acesso às fontes de borracha natural do sudeste asiático que eram matérias-primas fundamentais para a guerra. Nos dias que correm, a polimerização em emulsão está presente na síntese de diferentes tipos de polímeros comerciais, como por exemplo os homopolímeros de acetato de vinilo, cloropreno, cloreto de vinilo, copolímeros acrílicos, copolímeros de butadieno com estireno e acrilonitrilo, entre outros [O dian, 2004].

O primeiro mecanismo proposto para a polimerização em emulsão – mecanismo micelar – foi descrito na década de 40 por Harkins [Harkins, 1947] e depois estudado do ponto de vista quantitativo por Smith e Ewart [Smith e Ewart, 1948]. De acordo com estes autores, os monómeros encontram-se inicialmente estabilizados na forma de gotas com diâmetros entre 1 e 10 μm rodeadas de emulsionantes, sendo a fração de monómero dissolvido na fase aquosa muito pequena. Por seu turno, os emulsionantes consistem em

moléculas cuja estrutura possui uma parte hidrofílica (cabeça) e uma parte hidrofóbica (cauda).

Se for fornecida energia ao sistema, as moléculas de iniciador decompõem-se na fase aquosa originando radicais que irão ser responsáveis pelo crescimento de pequenas cadeias de polímero (oligómeros) ainda na fase aquosa. De notar que o número de micelas (agregados de 20 a 100 moléculas de emulsionante com diâmetros entre 5 – 15 nm) é significativamente superior quando comparado com o número de gotas de monómero. Assim, a área superficial total das micelas é também superior e como consequência os radicais oligoméricos deslocam-se para o interior das micelas. Nestas, as cadeias de polímero continuam a crescer, formando as chamadas “partículas de polímero em crescimento” ou simplesmente “partículas de polímero”, sendo espetável que a quantidade de monómero dentro das micelas diminua drasticamente. Na verdade, tal não acontece devido ao transporte eficiente das moléculas de monómero das suas gotas para as micelas através da fase aquosa. Consequentemente, a concentração de monómero na fase aquosa mantém-se constante, no seu valor máximo de solubilidade, enquanto existirem gotas de monómero presentes no reator. Simultaneamente, as cadeias de polímero continuam em crescimento dentro das partículas de polímero até que todas as gotas de monómero sejam consumidas. No fim da polimerização obtêm-se partículas poliméricas estabilizadas por emulsionantes dispersas na fase contínua (água), também comumente chamadas de látexes¹ (ver Figura 2.1).

Posteriormente, em 1978, Hansen e Ugelstad desenvolveram o princípio da nucleação homogénea em que a iniciação efetuada por um radical solúvel em água é a força motriz para o crescimento de macroradicaís oligoméricos. Acima de um determinado tamanho (entre 2 e 100 unidades), o limite de solubilidade destes macroradicaís é excedido e formam-se as partículas primárias. Estas partículas primárias são geralmente instáveis e tendem a aglomerar-se até atingirem um estado de estabilidade coloidal originando partículas secundárias. O diâmetro das partículas secundárias é limitado pela quantidade de emulsionante e pela polaridade do polímero formado [Hansen e Ugelstad, 1978].

¹ Látex – dispersão polimérica dispersa num meio contínuo aquoso.

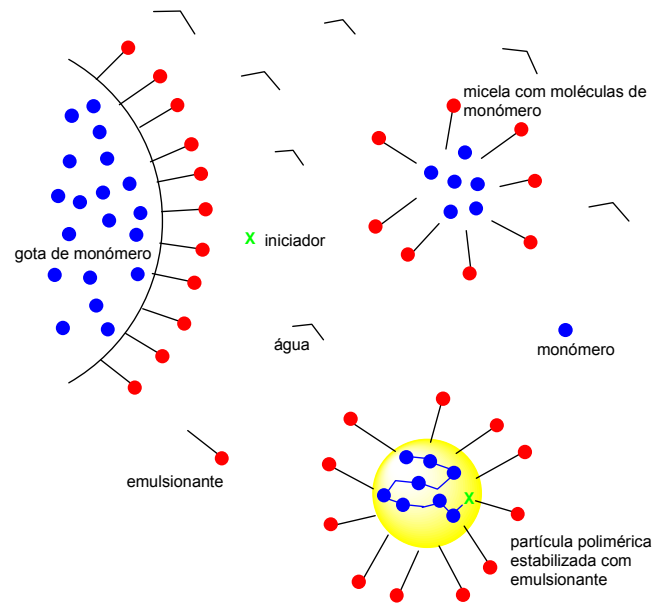


Figura 2.1 – Polimerização em emulsão (adaptação de Cowie e Arrighi, 2008).

Desde então, a polimerização em emulsão, os seus mecanismos e cinética têm sido alvo de diversos estudos, o que se reflete no grande número de trabalhos publicados [Piirma, 1982; Poehlein, 1986; Gilbert, 1995; Gao, 2002; Chen e colaboradores, 2013]. Chern em 2006 e Thickett e Gilbert em 2007 publicaram artigos de revisão sobre este tema, onde descrevem os desenvolvimentos a nível dos mecanismos de entrada e saída dos radicais das micelas, os tipos de estabilização das partículas e tipos de nucleação [Chern, 2006; Thickett e Gilbert, 2007]. Também em 2007, Asua resume o conhecimento sobre os mecanismos de polimerização em emulsão num texto de referência [Asua, 2007].

2.1.2. Mecanismos e cinética

A polimerização radicalar em emulsão ocorre por intermédio de reações em cadeia, devendo ser considerados três passos fundamentais: a iniciação, a propagação e a terminação, conforme ilustrado na Figura 2.2.

De uma forma geral, pode dizer-se que na polimerização em emulsão a maioria da polimerização ocorre dentro das partículas de polímero. Os radicais formados na fase aquosa (a partir de iniciadores solúveis em água) reagem com o monômero dissolvido na fase aquosa formando os oligoradicais. Estes podem 1) entrar para as partículas poliméricas, 2) entrar para as micelas (nucleação heterogénea), 3) propagar-se na fase aquosa até se tornarem insolúveis precipitando e originando assim novas partículas poliméricas (nucleação homogénea) e 4) reagir com outros radicais na fase aquosa ocorrendo a terminação. A probabilidade de cada um destes casos acontecer depende das condições particulares do sistema (número de partículas poliméricas, concentração

de emulsificante, concentração do iniciador, tipo e concentração de monómero, entre outros). O interior das partículas de polímero consiste em pequenos reatores onde a polimerização se dá em massa. Porém, deve ser tido em conta que devido à elevada reatividade dos centros ativos em questão, a ocorrência de reações de transferência de cadeia para, por exemplo, moléculas de monómero ou agentes de transferência de cadeia, pode levar à produção de oligorradicais que se podem difundir para a fase aquosa [Asua, 2007].

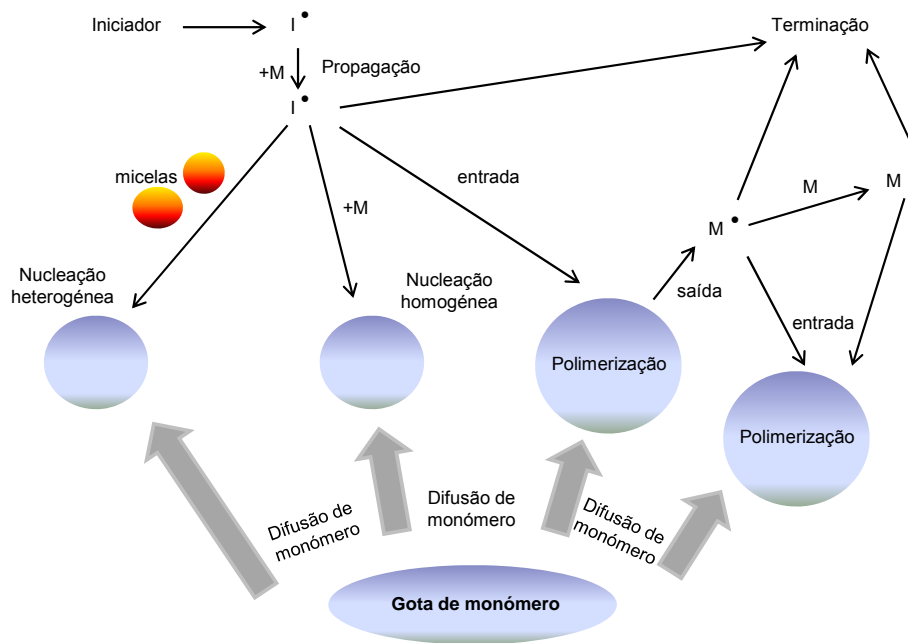


Figura 2.2 – Mecanismos envolvidos na polimerização em emulsão (adaptação de Asua, 2007).

De um modo geral, nos sistemas de polimerização em emulsão, os radicais são distribuídos pelas partículas poliméricas de um modo uniforme. O tamanho destas partículas é tão pequeno que só existe um pequeno número de radicais por partícula, tomando este em média o valor de um. A compartimentação dos radicais pelas partículas é a característica cinética mais significativa da polimerização em emulsão e condiciona grandemente a velocidade de polimerização e a microestrutura do polímero. Tal deve-se ao facto de radicais em diferentes partículas não poderem participar na terminação bimolecular. Consequentemente, a concentração global de radicais na polimerização em emulsão é superior à da polimerização em massa o que implica que a velocidade de polimerização em emulsão seja bastante superior. Num látex, a concentração total de radicais aumenta à medida que o número de partículas aumenta o que irá aumentar a velocidade de polimerização, juntamente com o aumento de temperatura e concentração de iniciador. A compartimentação radicalar permite também um aumento do tempo de

vida dos radicais, promovendo assim, o aumento do peso molecular das partículas poliméricas. Adicionalmente, o comprimento da cadeia é inversamente proporcional à frequência de entrada. Assim, para uma determinada concentração de iniciador, a frequência de entrada do radical diminui com o número de partículas e mais uma vez o peso molecular aumenta. Consequentemente, em polimerização em emulsão é possível aumentar a velocidade de polimerização e o peso molecular simultaneamente através do aumento do número de partículas, o que não é possível nas outras técnicas de polimerização de radicais livres (em massa, solução e suspensão) [Asua, 2007].

No que concerne à velocidade de polimerização de monómero por unidade de volume de monómero dissolvido nas partículas poliméricas (R_p^*), esta é dada pela equação 2.1:

$$R_p^* = k_p [M]_p [P_{tot}]_p \quad (\text{equação 2.1})$$

em ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$) onde k_p é a constante de velocidade de propagação ($\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$), $[M]_p$ a concentração de monómero nas partículas poliméricas (mol L^{-1}), e $[P_{tot}]_p$ a concentração de radicais nas partículas poliméricas (mol L^{-1}).

Apesar da polimerização radicalar se dar em três grandes passos, admitindo condições do estado estacionário, considera-se que a velocidade de polimerização é igual à velocidade de propagação, já que é nesse passo que há um consumo significativo de monómero.

Relativamente a $[P_{tot}]_p$, deve-se ter em conta que um sistema de polimerização em emulsão é composto por partículas com diferentes tamanhos. Assim, a aleatoriedade da entrada e saída dos radicais combinada com a variação da concentração de radicais nas partículas de polímeros ao longo do tempo origina partículas com diferentes concentrações de radicais. Apesar de existirem formas de construir modelos para sistemas complexos como estes, na maioria das vezes a velocidade de polimerização é estimada tendo em conta uma população de partículas com um tamanho médio. Nestas circunstâncias $[P_{tot}]_p$ pode ser expressa em termos de número médio de radicais por partícula, \bar{n} , de tal forma que a velocidade de polimerização por unidade de volume no reator (R_p) é dada por:

$$R_p = k_p [M]_p \frac{\bar{n}}{N_A} \frac{N_p}{V} \quad (\text{equação 2.2})$$

onde N_A representa o número de Avogadro, N_p o número de partículas de polímero no reator e V o volume do reator. Pelo acima exposto, verifica-se que a velocidade de polimerização aumenta com o incremento do número médio de radicais por partícula, \bar{n} .

Quanto ao número médio de radicais por partícula, este é definido por:

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n N_{p(n)}}{\sum_{n=0}^{\infty} N_{p(n)}} \quad (\text{equação 2.3})$$

onde $N_{p(n)}$ é o número de partículas com n radicais, que depende das velocidades relativas de entrada, saída e terminação dos radicais [Asua, 2007].

Do ponto de vista prático, na maioria dos casos pode assumir-se o estado estacionário relativamente ao número de radicais nas partículas poliméricas e na fase aquosa, isto é, postular que a concentração dos radicais livres se mantém relativamente constante durante a polimerização. De modo a simplificar os cálculos necessários na determinação do número médio de radicais por partícula é comum recorrer ao modelo da Teoria Cinética de Smith – Ewart. Este contempla três casos limite que podem ocorrer no sistema, assumindo estado estacionário. No caso mais comum assume-se que a taxa de saída radicalar é zero e existe terminação instantânea quando um radical entra numa partícula de polímero que já contém um radical. Assim, o cenário é composto pela presença de partículas poliméricas relativamente pequenas (<200 nm); inexistência de moléculas pequenas de transferência (por exemplo monómeros ou agentes de transferência de cadeia – ATC) ou moléculas altamente insolúveis em água; elevada velocidade de terminação bimolecular. Neste caso considera-se que $\bar{n} = 0,5$ [Asua, 2007].

Para além do número e distribuição dos radicais por partícula de polímero, é ainda de salientar que os oligoradicaís derivados dos iniciadores solúveis em água contêm uma parte inorgânica. Quando os radicais entram para as partículas poliméricas, o fragmento inorgânico tende a ficar “ancorado” na fase aquosa, fixando assim o radical à superfície da partícula. Assim obtém-se um perfil de concentração radicalar ao longo da partícula polimérica, que será mais rica em radicais à superfície. Este é um parâmetro a ter em conta na morfologia da partícula, mas não considerado nos cálculos de velocidade de polimerização [Asua, 2007].

Um outro aspeto a considerar é a velocidade de nucleação, isto é, a velocidade à qual se formam novas partículas. Este parâmetro pode em muitos casos ser pré-definido quando se utilizam estratégias de sementeira, ou seja utilizando-se ou criando-se um

número inicial de partículas, que servirão de núcleos para o crescimento das restantes cadeias de polímero. Este é o caso mais frequente nas dispersões de polímeros acrílicos para aplicações em revestimentos decorativos.

De modo a garantir o sucesso da polimerização em emulsão, i.e. a obtenção do polímero com as propriedades pretendidas, torna-se fundamental conhecer e controlar os principais fatores que influenciam as propriedades finais de uma dispersão aquosa polimérica. Tais fatores incluem os monómeros constituintes, o sistema de iniciação, o sistema de estabilização e as condições reacionais (por exemplo, temperatura, tempos de adição e pressão), que serão discutidos de seguida.

2.1.3. Principais componentes e parâmetros operacionais

a) Meio dispersante – fase contínua

Tal como já foi referido anteriormente, a água é o componente comum na polimerização em emulsão e constitui o meio contínuo que se caracteriza pela sua polaridade. A maioria dos monómeros é então praticamente insolúvel na água. A fase aquosa contém assim o iniciador, o emulsionante e, em alguns casos, agentes tampão. O controlo da sua qualidade é de extrema importância na medida em que a presença de impurezas, como por exemplo sais dissolvidos e outros eletrólitos pode afetar a qualidade do produto final. Assim, a água a utilizar deverá ser descalcificada, uma vez que a presença de iões bivalentes, cálcio e magnésio pode precipitar os emulsionantes presentes, desativando-os.

Por outro lado, este meio apresenta também a vantagem de ser uma solução economicamente bastante acessível e não apresenta impactos negativos para o Homem, nem para o Meio Ambiente.

b) Monómeros

No caso particular das dispersões aquosas poliméricas utilizadas no fabrico de revestimentos decorativos é frequente recorrer a monómeros específicos, tais como, os metacrilatos (por exemplo: metacrilato de metilo), os acrilatos (acrilato de butilo e acrilato de 2-etilhexilo), o estireno e os ésteres vinílicos (por exemplo: acetato de vinilo e o versatato de vinilo) de acordo com as propriedades finais pretendidas para cada polímero – ver Figura 2.3.

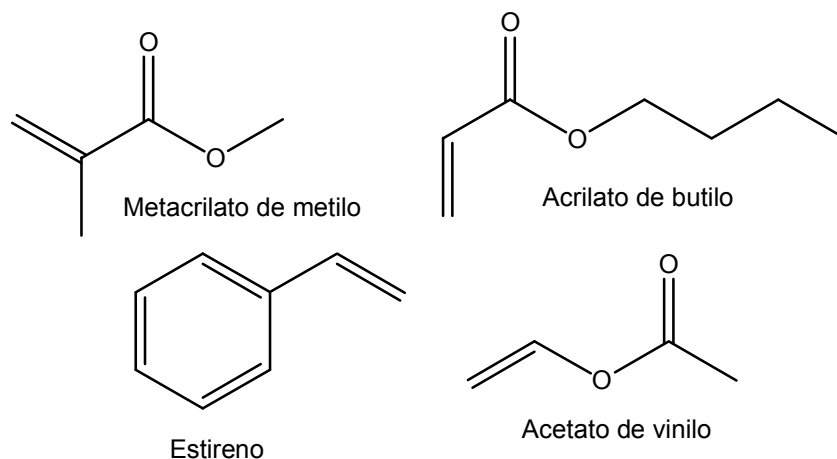


Figura 2.3 – Exemplos de monómeros mais usados no fabrico de dispersões aquosas poliméricas.

A escolha dos monómeros encontra-se estritamente relacionada com as propriedades que podem fornecer ao polímero, como dureza, flexibilidade, resistência química assim como o seu custo. Por exemplo, na Tabela 2.1 pode-se ver que o metacrilato de metilo e o estireno possuem valores próximos de T_g dos homopolímeros correspondentes. No entanto, o metacrilato de metilo é substancialmente mais caro do que o estireno. Porém, os revestimentos preparados com estireno apresentam maior tendência para amarelecerem, quando expostos ao efeito de raios UV [Rånby e Lucki; 1980; Cowie e Arrighi, 2008; Pinto e colaboradores, 2013].

Tabela 2.1 – Valores de T_g de alguns homopolímeros [Schwartz e Baumstark, 2001].

Polímero	T_g (°C)
Poli(acrilato de metilo)	+22
Poli(acrilato de etilo)	-8
Poli(acrilato de butilo)	-54
Poli(acrilato de 2-etilhexilo)	-58
Poli(metacrilato de metilo)	+105
Poli(metacrilato de butilo)	+32
Poliestireno	+107
Poli(acetato de vinilo)	+42

Com vista a promover a estabilização e simultaneamente controlar as características reológicas das dispersões aquosas é também frequente a utilização de pequenas quantidades de monómeros estabilizadores, como é o caso do ácido acrílico, do ácido metacrílico, da acrilamida e da metacrilamida, entre outros (ver Figura 2.4). A polimerização ocorre tipicamente em pH ácido, de modo a facilitar a polimerização dos

monómeros ácidos e a aumentar a velocidade de decomposição do iniciador [Ulmann's, 2009].

No final, o pH da dispersão polimérica é ajustado a 7 – 9, o que ioniza os grupos funcionais dos monómeros estabilizadores, fornecendo assim uma estabilidade coloidal reforçada, através de uma dupla camada elétrica.

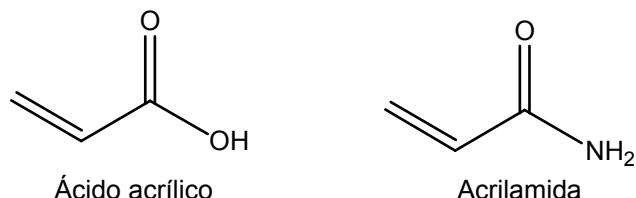


Figura 2.4 – Exemplos de monómeros estabilizadores presentes em dispersões aquosas poliméricas.

Outro tipo de monómeros muito importante são os chamados monómeros funcionais, especialmente selecionados com vista a melhorar o desempenho das dispersões aquosas poliméricas com características especiais, como veremos em 2.1.5.

c) Sistema de estabilização

O sistema de estabilização é também um fator sensível na polimerização em emulsão na medida em que é este que assegura a estabilidade, em primeiro lugar dos monómeros, geralmente insolúveis ou ligeiramente solúveis na fase contínua (água) e, posteriormente, a estabilidade coloidal das partículas poliméricas formadas. Nesta categoria podem-se considerar os emulsionantes e os coloides protetores.

Os emulsionantes são utilizados para estabilizar as partículas de polímero durante e após a polimerização podendo ser classificados de acordo com o seu tipo iónico em aniónicos, catiónicos, anfotéricos ou não iónicos. Alterações no tipo de emulsionante, bem como na sua concentração podem influenciar o tamanho médio de partícula, a cinética da reação e a estabilidade das emulsões. As moléculas de emulsionante adsorvidas nas partículas poliméricas são responsáveis por efeitos estabilizadores (estereoquímico e eletrostático) e conseqüentemente previnem a coagulação das partículas.

Quando dissolvidos em água, acima de determinada quantidade, os emulsionantes têm tendência para se autoagregarem formando micelas. A concentração micelar crítica (CMC) corresponde à concentração mínima de emulsionante a partir da qual se formam estas micelas. Cada emulsionante possui uma CMC específica para cada temperatura e condições do meio. As suas micelas podem assumir diferentes formas,

consoante as condições do meio reacional (tal como, o pH e a concentração de emulsionante), como por exemplo bicamada, esférica ou em bastão tal como ilustrado na Figura 2.5.

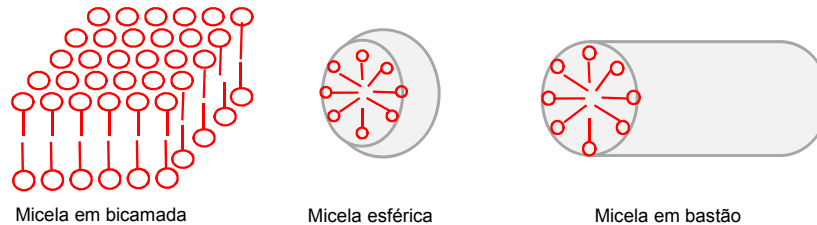


Figura 2.5 – Exemplos de diferentes formas de micelas (adaptação de Fujimoto, 1985).

O número de micelas N_m pode ser determinado através da equação 2.4:

$$N_m = \frac{(S_w - CMC V_w)}{n_m} \quad (\text{equação 2.4})$$

em que S_w representa a quantidade de emulsionante total na fase aquosa (mol L^{-1}), CMC é a concentração micelar crítica (mol L^{-1}), V_w o volume de fase aquosa (L) – e consequentemente $CMC V_w$ representa a quantidade de emulsionante dissolvido na fase aquosa – n_m número de agregação (isto é, o número de moléculas de emulsionante por micela) [Asua, 2007].

Outra forma de estabilização das dispersões é a utilização de coloides protetores que podem ser usados em alternativa ou em combinação com emulsionantes. Os coloides protetores são polímeros solúveis em água (por exemplo: álcool polivinílico e a hidroxietil celulose). Os parâmetros mais importantes destes são a viscosidade (proporcional ao seu peso molecular) e o grau de saponificação (que influencia a densidade de enxerto do coloide protetor nas partículas de polímero). Estes polímeros não formam micelas e as suas soluções apresentam viscosidades muito elevadas comparativamente às soluções de emulsionantes. Devido ao seu elevado peso molecular e à sua estrutura, os coloides protetores são parcialmente incorporados nas partículas poliméricas (formando polímeros enxertados), conferindo aos polímeros assim estabilizados uma resistência mecânica superior aos estabilizados por emulsionantes.

De notar que, tanto os emulsionantes, como os coloides protetores, são moléculas anfifílicas, necessárias à estabilização das partículas poliméricas formadas, mas responsáveis pela introdução de algumas fragilidades nestas, como por exemplo, a diminuição de resistência à água. A estabilidade coloidal de um sistema de polimerização em emulsão depende das interações eletrostáticas e estereoquímicas promovidas pelo

sistema de estabilização utilizado. Considerando concentrações idênticas, no caso particular das interações eletrostáticas, por exemplo entre duas partículas poliméricas com carga negativa (originária do tensioativo aniônico adsorvido à sua superfície), a energia potencial total será o resultado entre as forças de atração de van der Waals e as forças de repulsão eletrostática relativamente às partículas adjacentes. Se as forças de atração de van der Waals prevalecerem ocorrerá a coagulação das partículas (ver Figura 2.6).

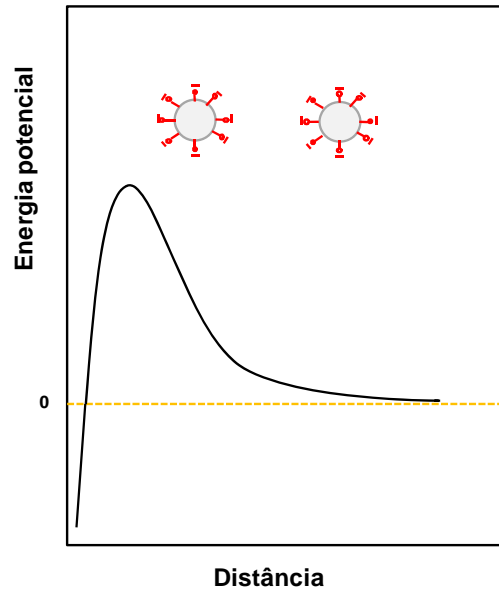


Figura 2.6 – Variação da energia potencial em função da distância entre duas partículas carregadas negativamente como resultado das forças competitivas de atração e repulsão existentes no sistema (adaptação de Chern, 2008).

À medida que as partículas se distanciam entre si, e a energia potencial se aproxima de zero, as interações entre as partículas tornam-se pouco significativas. Assim, a coagulação de partículas dependerá da energia potencial resultante das interações *versus* a distância entre as mesmas, que por sua vez é dependente da densidade de carga superficial (ou potencial zeta) das partículas coloidais, da valência dos contra-íons e da concentração dos eletrólitos presentes. De acordo com a teoria DLVO², a diminuição na densidade de carga de superfície, o aumento da valência dos contra-íons e o aumento da concentração dos eletrólitos, isto é, da força iônica do meio, são fatores que concorrem para a redução da estabilidade coloidal do sistema [Grady, 2004]. Desta forma, é também comum adicionar agentes complexantes como o ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) de modo a diminuir a força iônica durante a

² Teoria DLVO – Teoria quantitativa desenvolvida independentemente por Dejuaguin e Landau (1941) na Rússia e por Verwey e Overbeek (1948) na Holanda que prevê a quantidade de eletrólitos necessários para ocorrer a coagulação dos látexes.

polimerização e conseqüentemente melhorar a estabilidade do sistema [Schwartz e Baumstark, 2001].

Adicionalmente, as partículas de látexes podem ser estabilizadas através da correta adsorção de cadeias poliméricas hidrofílicas na sua superfície (tensoativos não iônicos e tensoativos copoliméricos em bloco). Estas permanecem fisicamente adsorvidas ou quimicamente ligadas, podendo: i) apresentar um efeito de barreira estereoquímica [Chern, 2008]; ii) no caso dos polieletrólitos, combinar o efeito de barreira estereoquímica com repulsão electrostática. Em ambos os casos evita-se assim a aproximação das partículas poliméricas entre si e impede-se a coagulação do sistema.

É ainda de referir que existem também tensoativos com características específicas, como sejam os emulsionantes reativos que reagem quimicamente com monómeros ficando ligados à superfície das partículas (o que impossibilita a sua desadsorção ou migração para a superfície do filme). Existem também tensoativos que funcionam como iniciadores, isto é, possuem na sua constituição grupos reativos que funcionam como iniciadores da reação, tais como, o sal de amónio de bis[2-(4'-sulfofenil)alquil]-2,2'-azodiisobutirato [Mestach, 2004; Yamak, 2013], para além dos que participam em reações de polimerização controlada que será referida mais à frente.

Por outro lado, como forma de tentar eliminar as desvantagens da presença dos tensoativos, surge a polimerização em emulsão sem emulsionantes como sendo um processo relevante na produção de látexes com elevado tamanho de partícula e distribuição monodispersa, com elevada resistência à água e ótimas propriedades adesivas. As principais aplicações para este tipo de produtos são a produção de adesivos sensíveis à pressão e selantes/vedantes. Contudo, na ausência de emulsionantes, a floculação entre partículas conduz à formação de um menor número de partículas e conseqüentemente com um tamanho médio maior. Como consequência, os mecanismos envolvidos e o tipo de nucleação serão inevitavelmente bem mais complicados. Além disso, o aumento de coagulação conduz à acumulação de elevado teor de grumos nas paredes dos reatores/agitadores o que pode significar um problema grave na produção industrial. Um aumento de estabilidade electrostática e estereoquímica poderá ser conseguida através da introdução de monómeros funcionais, por exemplo, o ácido acrílico, ácido metacrílico e macromonómeros com unidades polietileno [Chern, 2008]. Diferentes estudos têm sido efetuados com o objetivo de conhecer um pouco melhor os mecanismos envolvidos e Wang e Pan publicaram um trabalho sobre a preparação e mecanismos envolvidos na polimerização de copolímeros de estireno e ácido acrílico em emulsão na ausência de emulsionantes [Wang e Pan, 2002]. Em 2004, um trabalho

desenvolvido por Egen e Zentel faz referência à polimerização em emulsão de diferentes metacrilatos também na ausência de emulsionantes com o objetivo de desenvolver de cristais fotônicos³, isto é, de polímeros capazes de formar filmes de elevada qualidade ótica [Egen e Zentel, 2004]. Por outro lado, látexes constituídos por metacrilato de metilo, acrilato de etilo, ácido acrílico e ácido metacrílico foram sintetizados por polimerização em emulsão, também sem emulsionantes por Kang e colaboradores. Neste estudo foi avaliada a distribuição do tamanho das partículas sintetizadas com morfologia heterogénea núcleo – coroa [Kang e colaboradores, 2006].

Desde os finais dos anos noventa, têm vindo a ser desenvolvidos estabilizantes que consistem em mediadores de polimerização radicalar controlada macromoleculares anfífilicos, que combinam as duas características acima referidas, i.e. atuam como estabilizantes e simultaneamente como mediadores de polimerização radicalar controlada [Braunecker e Matyjasewski, 2006; Braunecker e Matyjasewski, 2007; Oh, 2008].

d) Sistema de iniciação

A escolha do sistema de iniciação na polimerização em emulsão está geralmente relacionada com determinadas características dos monómeros intervenientes (por exemplo, a temperatura de ebulição dos monómeros e de transição vítrea do polímero) que condicionarão a temperatura da reação de polimerização. De referir que quando a temperatura de polimerização é inferior à T_g do copolímero existe o risco de auto-aceleração podendo a reação ficar descontrolada e o peso molecular do copolímero aumentar em demasia. De uma forma geral, pode-se considerar duas formas principais de iniciação: o processo por decomposição térmica (entre 75 °C e 90 °C) e o processo de natureza química (que permite reações de polimerização a temperaturas mais baixas, por exemplo à temperatura ambiente). No caso dos sistemas de decomposição térmica, é frequente recorrer a persulfatos e compostos azo solúveis em água. A formação dos radicais tem lugar por intermédio de uma quebra homolítica dos grupos peróxido (ver Figura 2.7), ou azo [Cowie e Arrighi, 2008].

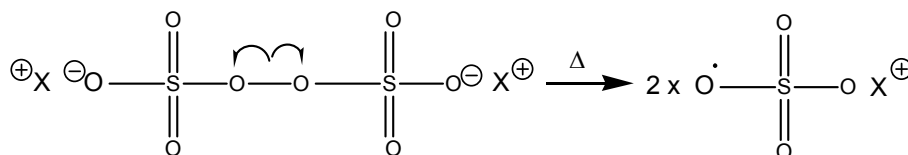


Figura 2.7 – Reação de decomposição térmica de um persulfato a partir da ligação peróxido.

³ Cristais fotónicos – nanoestruturas óticas que afetam o movimento dos fotões ou das partículas de luz da mesma forma que os eletrões o fazem nos cristais semicondutores.

Os iniciadores de natureza química são normalmente sistemas *redox*, envolvendo a combinação de um agente oxidante e um agente redutor na iniciação da reação de polimerização. Exemplos de agentes oxidantes são o peróxido de hidrogénio e o hidroperóxido de *t*-butilo. Quanto aos agentes redutores estes podem ser o metabissulfito de sódio, o sulfoxilato sódico de formaldeído e o ácido ascórbico.

De notar que a natureza, quantidades e estratégia da iniciação podem ser críticos no controlo da “arquitetura do polímero”, no controlo do peso molecular das cadeias formadas e nos teores de monómero livre residual (parâmetro importante do ponto de vista das restrições ambientais em vigor).

e) Parâmetros operacionais

O controlo dos parâmetros operacionais envolvidos na produção de látexes ou dispersões aquosas de polímeros é de extrema importância na medida em que condicionam a qualidade do produto final. Desta forma, o tipo de reator selecionado, o tipo de agitação usada, o modo de adição das matérias-primas, entre outros, são fatores a ter em conta aquando do fabrico de dispersões aquosas.

Os reatores envolvidos deverão: i) permitir otimizações da microestrutura do polímero; ii) ser adaptáveis de modo a poder produzir diferentes formulações; iii) ser versáteis de modo a permitirem diferentes processos de fabrico com vista à obtenção de tipos de produtos distintos. O reator do tipo semi-contínuo com agitação é o tipo de reator que melhor cumpre os requisitos anteriores e o mais usado nas indústrias que fabricam emulsões. Para além desta opção, mais versátil, existem ainda outros tipos de reatores, como por exemplo os reatores em contínuo com agitação (menos utilizados e mais específicos) e os reatores do tipo descontínuo – ver Figura 2.8 [Asua, 2007].

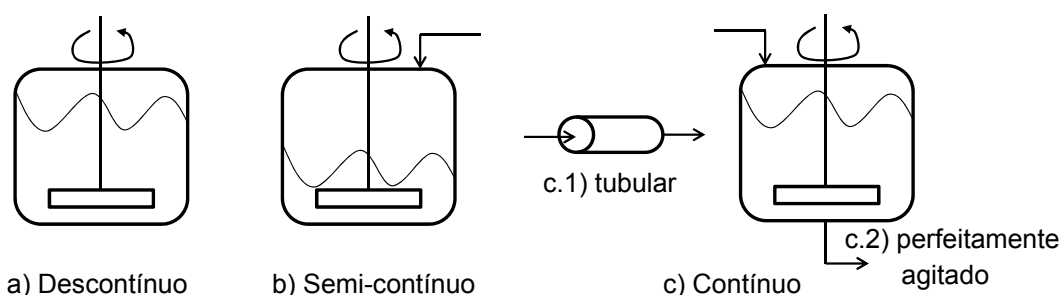


Figura 2.8 – Reatores utilizados no fabrico de polímeros com diferentes modos de operação: a) processo em descontínuo, b) processo semi-contínuo e c) processo contínuo (tubular e perfeitamente agitado) (adaptação de Chern, 2008).

Nos reatores semi-contínuos é usual emulsionar os monómeros em água antes da sua adição ao reator, uma vez que os monómeros apresentam geralmente solubilidades diminutas em água. Assim, a pré-emulsão e o iniciador são adicionados em separado com caudais e temperatura específicos. Seguindo este processo semi-contínuo, é possível obter conversões elevadas em polímero, geralmente conversão total, quando se opera em condições de esgotamento de monómero, normalmente referidas como *monomer starving*. Isto é, à medida que os monómeros entram no reator reagem instantaneamente, não se observando acumulação de monómero no reator.

As dispersões aquosas poliméricas usadas no fabrico de revestimentos contêm geralmente um teor em sólidos entre os 40 e os 60% em massa para os quais contribuem os monómeros, os emulsionantes, o iniciador e diversos aditivos, sendo o restante água.

No processo semi-contínuo, o reator inicialmente contém apenas água e eventualmente o(s) emulsionante(s) e outros aditivos. Depois de a temperatura ser estabilizada à temperatura de polimerização (que pode variar entre 60 °C e 85 °C), são iniciadas as adições em contínuo de monómeros e iniciadores ao longo de um determinado tempo (que poderão compreender períodos de 2 horas até 5 a 6 horas). Os caudais são determinados de forma a um eficaz controlo da temperatura de polimerização. Este processo é mais reprodutível do que o processo descontínuo em termos de polimerização, sendo minimizadas as eventualidades de acumulações pontuais de monómero no reator (*pooling*), que podem originar polimerização localmente descontrolada com formação de grumos e/ou partículas de tamanhos não desejados. No processo semi-contínuo obtêm-se distribuições de tamanhos de partícula mais estreitas, garantindo uma maior uniformidade do produto. A nível de segurança industrial, este processo é também preferível ao processo descontínuo, apresentando um risco menor de descontrolo da reação. Atualmente, as emulsões de polímeros acrílicos e estireno-acrílicos são geralmente produzidas por processos semi-contínuos. No entanto, deve referir-se que na família de homo- e copolímeros de acetato de vinilo, subsistem produtos fabricados de forma descontínua, nomeadamente emulsões de alta viscosidade (alguns milhares de mPa.s) e tamanho médio de partícula também elevado e de larga distribuição (desde centenas de nm até 1 – 2 µm).

Relativamente ao tipo de agitação, existem diferentes geometrias dos agitadores como sejam em hélice, turbina ou âncora. Em cada um deles, as dimensões relativas ao reator são extremamente importantes, assim como a velocidade de rotação utilizada. Usualmente para produtos de alta viscosidade como sejam as emulsões de homopolímeros de acetato de vinilo utilizam-se agitadores do tipo âncora (ver Figura 2.9):

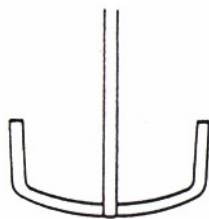


Figura 2.9 – Agitador tipo âncora (adaptação de Coulson e Richardson, 1989).

Nestes agitadores as pás situam-se muito perto das paredes do reator, gerando um fluxo laminar, evitando assim zonas mortas e maximizando a transferência de calor para a camisa de arrefecimento do reator.

Por outro lado, para emulsões acrílicas de baixa viscosidade é conveniente usar-se uma agitação que garanta um fluxo turbulento, de modo a evitar zonas de acumulação de monómero (*monomer pooling*), que podem gerar picos de temperatura, formação de grumos e de uma maneira geral produtos com pior controlo das suas características, tal como referido acima. Por esse motivo, é comum usar-se outras geometrias de agitadores, nomeadamente turbinas e pás *mig* e *intermig* (ver Figura 2.10).

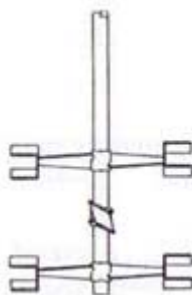


Figura 2.10 – Agitador de pás do tipo *intermig* (adaptação de Coulson e Richardson, 1989).

Outro parâmetro operacional a ser definido é a temperatura de polimerização, uma vez que pode ter várias implicações como na velocidade de polimerização, nas massas molares do polímero e em reações de enxerto. A sua escolha tem a ver não só com estas possíveis consequências, como com outros parâmetros como sejam temperatura de ebulição dos monómeros e a utilização de iniciação térmica ou redox.

Assim e de uma forma geral, verifica-se que a seleção das condições adequadas, como sejam o tipo de reator, de agitação entre outros está intimamente relacionada com o tipo de produto que se pretende produzir já que estas condicionam a qualidade do produto final.

2.1.4. Partículas com morfologia homogénea e heterogénea

Uma das dificuldades na utilização de produtos de base aquosa na indústria das tintas e revestimentos é atingir o mesmo nível de desempenho dos produtos de base solvente. Com vista a ultrapassar este obstáculo surgiu o interesse em dispersões aquosas poliméricas com morfologia heterogénea. Com o recurso a técnicas de polimerização, como por exemplo, processos do tipo semi-contínuo é possível preparar polímeros com morfologias específicas, com duas ou mais fases, isto é, com diferentes fases poliméricas [Chern, 2008].

De uma forma geral, podemos dizer que a polimerização em emulsão em processo semi-contínuo compreende diferentes passos que podem ser resumidos no fluxograma apresentado na Figura 2.11:

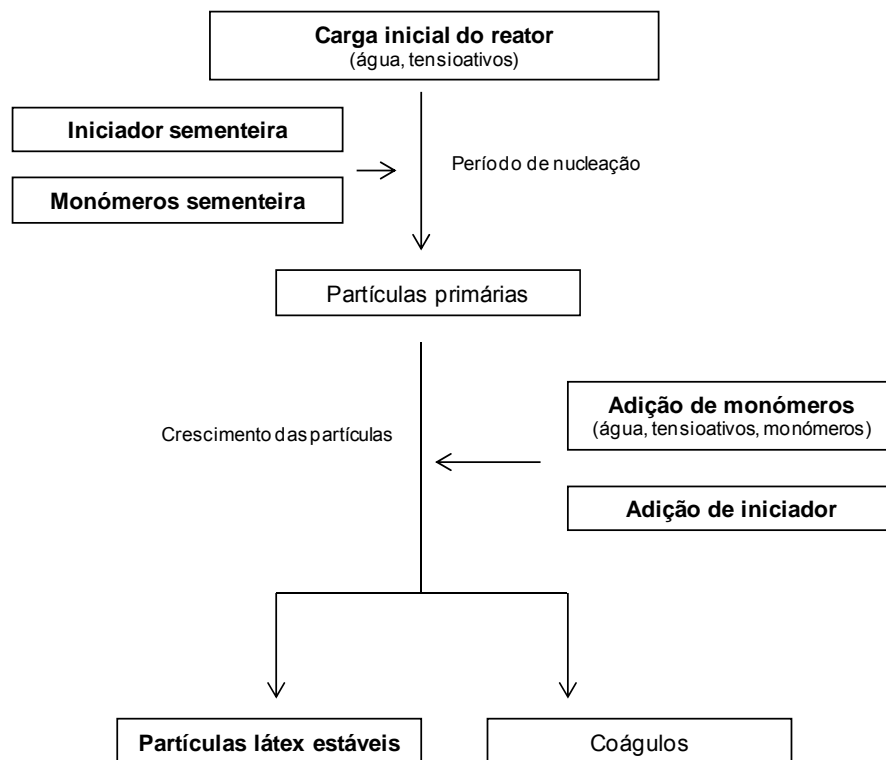


Figura 2.11 – Fluxograma para o processo semi-contínuo de polimerização em emulsão (adaptação de Chern, 2008).

De modo a melhor controlar os mecanismos de nucleação envolvidos é usual o recurso à técnica da adição de sementeira. Esta estratégia é muito comum na preparação de dispersões de polímeros acrílicos para aplicações em tintas. Esta consiste no estabelecimento inicial do número de partículas que se irão formar, antes do início da adição de monómero, através da adição de uma pequena quantidade de monómero e de uma pequena quantidade de iniciador. Chern e colaboradores estudaram os mecanismos

de crescimento das partículas envolvidos na polimerização em emulsão de acrilato de butilo com sementeira de poli(acrilato de butilo) na ausência de emulsionante. Os resultados experimentais permitiram verificar uma menor formação de coágulos quando comparado com látexes produzidos sem sementeira [Chern e colaboradores, 1997].

O controlo do tamanho de partícula final foi estudado por Chern e Hsu através da polimerização em emulsão de copolímeros de metacrilato de metilo e acrilato de butilo estabilizados por um sistema de tensioativos misto (aniónico e não iónico). Neste estudo, os autores chegaram à conclusão que o parâmetro mais importante no controlo do tamanho de partícula final é a concentração de tensioativo aniónico [Chern e Hsu, 1995].

Unzueta e Forcada efetuaram o estudo da copolimerização em emulsão segundo o processo semi-contínuo sem formação de sementeira com o mesmo tipo de sistema acrílico. Os autores verificaram que em sistemas estabilizados apenas por um tensioativo não iónico, a velocidade de polimerização era menor e originava látexes com maior tamanho de partícula [Unzueta e Forcada, 1995].

Chern e colaboradores posteriormente estudaram o efeito de diversos fatores na estabilidade coloidal de látexes acrílicos durante a polimerização usando apenas um tensioativo aniónico. Assim, verificaram que o teor em coágulos é significativamente reduzido quando se aumenta a concentração de tensioativo durante a reação. Porém, aumentando a razão de metacrilato de metilo relativamente ao acrilato de butilo verificaram que havia um aumento da quantidade de coágulos formados. Este facto encontra-se diretamente relacionado com o aumento de polaridade da superfície das partículas formadas, isto é, quanto maior a polaridade, menor será a quantidade de tensioativo que poderá ser adsorvida na interface óleo – água. Como resultado, as partículas formadas com mais unidades monoméricas de metacrilato de metilo terão menor estabilidade coloidal. Por essa mesma razão, o aumento da concentração de eletrólitos conduz também a um aumento na formação de coágulos. Por outro lado, a velocidade de agitação mostrou-se irrelevante no processo de formação de coágulos. Além disso, em látexes com conteúdos em sólidos superiores a 40%, as partículas perdem estabilidade coloidal devido ao efeito de aglomeração [Chern e colaboradores, 1996].

Por outro lado, a otimização de determinadas características, como por exemplo, a resistência à água de polímeros de base aquosa está diretamente relacionada com a minimização da quantidade de tensioativos nos sistemas. Contudo, como consequência a sua estabilidade coloidal poderá ficar gravemente comprometida podendo originar formação de coágulos a um nível inaceitável em processos industriais. Uma alternativa possível para aumentar a qualidade final dos produtos é a utilização de pequenas

quantidades de monómeros estabilizadores específicos, como por exemplo o ácido acrílico. Os grupos carboxílicos sendo incorporados no polímero aumentam a densidade de carga da superfície da partícula aumentando as forças de repulsão eletrostáticas entre as partículas conduzindo a látexes com menor teor em coágulos. De notar ainda que o aumento da concentração de tais monómeros influencia o tamanho de partícula. Chern e Lin efetuaram um estudo comparativo entre o efeito da utilização de monómeros estabilizadores como o ácido acrílico e o ácido metacrílico e de monómeros funcionais como o hidroxietilmetacrilato em polimerização em emulsão de *n*-acrilato de butilo (modo semi-contínuo) com um sistema de estabilização misto (aniónico e não iónico) e utilizando como iniciador o persulfato de sódio. Os resultados experimentais mostraram que o aumento da concentração de tais monómeros conduzem a uma diminuição do tamanho de partícula. Ainda a referir que o ácido acrílico demonstrou ser o mais eficiente na estabilização das partículas [Chern e Lin, 1996].

Apesar do mecanismo de polimerização radicalar livre ser muito versátil tendo em conta a panóplia de monómeros possíveis de utilizar (incluindo monómeros estabilizadores e funcionais) associada às condições de reação viáveis a nível industrial, esta não permite o controlo rigoroso da microestrutura do polímero. Por exemplo, não é possível adicionar sequências de diferentes monómeros de forma a obter copolímeros em blocos. No entanto, a técnica de polimerização radicalar com desativação reversível (comumente chamada de polimerização radicalar controlada/viva) permite a obtenção blocos perfeitamente definidos, com elevado peso molecular e de distribuição estreita. Adicionalmente podem desenvolver-se estruturas inovadoras em estrela ou hiperramificadas para polímeros compatibilizantes e estabilizadores a utilizar em formulações de tintas de impressão ou polímeros reguladores de propriedades de superfície de materiais [Asua, 2007; Tasdelen, 2011].

Embora estejam já descritos na literatura mecanismos de polimerização específicos, como os anteriormente referidos que permitem controlar a morfologia de materiais poliméricos, uma opção possível e mais simples de implementar a nível industrial é exploração do conceito de sementeira, nomeadamente na preparação de dispersões com morfologia heterogénea. Tal via é possível na medida em que a preparação de látexes com morfologia heterogénea, por polimerização em emulsão, é bastante similar à técnica da polimerização com sementeira. No entanto, as condições de formação da segunda fase polimérica relativamente à primeira fase influenciarão a morfologia final das partículas [Arshady, 1992]. Este tipo de dispersões pode apresentar uma grande variedade de morfologias, tais como núcleo – coroa (em que um tipo de

polímero constitui o interior da partícula e outro o exterior da mesma); com inclusões (na qual não existe uma limitação da partícula interior, isto é, a fase exterior encontra-se agregada à fase interior de forma descontínua); semi-esférica (em que existe cobertura parcial da fase interior), entre outras – ver Figura 2.12 [Chern, 2008].

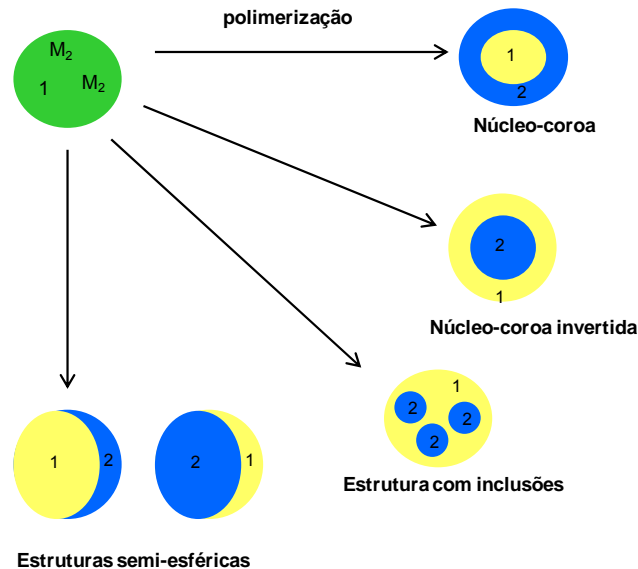


Figura 2.12 – Estruturas possíveis de partículas poliméricas com morfologia heterogênea, onde 1 – polímero 1; 2 – polímero 2; M2 – monómero 2 (adaptação de Chern, 2008).

Estes sistemas heterogêneos desempenham um papel de relevo nos setores das tintas decorativas e de construção especialmente em revestimentos para madeiras, esmaltes de alto brilho e tintas livres de solvente. O facto de permitirem a combinação de uma fase polimérica flexível (T_g abaixo da temperatura ambiente) com uma outra fase polimérica rígida (T_g acima da temperatura ambiente) permite a combinação de propriedades aparentemente contraditórias. Por exemplo nestes sistemas pretende-se conjugar uma baixa temperatura mínima de formação de filme (TMFF) com elevada elasticidade, com uma elevada resistência ao empilhamento e elevada dureza [Schwartz e Baumstark, 2001]. Contrariamente, em sistemas ditos homogêneos, para se obter a mesma TMFF e a mesma dureza, seria necessário utilizar uma mistura monomérica mais rica em monómeros com T_g elevada para conferir rigidez e posterior adição de coalescentes no sentido de diminuir a TMFF, permitindo a coalescência das partículas de modo a promover a formação de um filme homogêneo. Porém, a adição destes agentes é ambientalmente menos recomendada devido à emissão de compostos orgânicos voláteis para a atmosfera.

a) Desenvolvimento de morfologia heterogénea das partículas

O desenvolvimento de látexes com diferentes morfologias tem sido alvo de muita atenção por parte dos cientistas. Rosen foi o pioneiro no estudo da polimerização em emulsão com morfologia heterogénea, incluindo o mecanismo e cinética envolvidos dando ênfase à influência das reações de ramificação e aos limites físicos das mesmas [Rosen, 1973].

Em 1995, Durant e Sundberg desenvolveram um algoritmo para prever o equilíbrio termodinâmico da morfologia das partículas em função da conversão do monómero. Foi então definido que a morfologia prevista deveria estar de acordo com o valor de energia de superfície livre interfacial determinado experimentalmente e próximo do valor mínimo [Durant e Sundberg, 1995]. González e Asua desenvolveram posteriormente um modelo mecanístico capaz de prever a morfologia das partículas tendo em conta a separação de fases originada pela nucleação de agregados, polimerização, difusão do polímero e migração de agregados (*clusters*). Foi postulado que a força motriz para a migração dos agregados resulta do balanço das forças de van der Waals e da viscosidade do meio. Por intermédio deste modelo dinâmico foram previstas várias morfologias, como por exemplo núcleo – coroa, núcleo – coroa invertida e estruturas com inclusões. Mais tarde, os autores consideraram partículas compostas por sistemas bifásicos constituídos por agregados de polímero 1 disperso numa matriz de polímero 2. O modelo utilizado na polimerização de metacrilato de metilo na presença da sementeira de poliestireno demonstrou boa concordância com os resultados experimentais obtidos [González-Ortiz e Asua, 1995; González-Ortiz e Asua, 1996a; González-Ortiz e Asua, 1996b].

Stubbs e colaboradores também estudaram o desenvolvimento de látexes com morfologia heterogénea utilizando polimerização com sementeira. Neste estudo foi avaliado o impacto da difusão dos radicais formados na segunda fase polimérica para as partículas sementeira na morfologia final das partículas. Verificou-se que, na presença de polímero sementeira rígido, as estruturas obtidas apresentam uma morfologia do tipo núcleo – coroa, enquanto no caso do polímero sementeira ser flexível (isto é baixa T_g) origina estruturas do tipo núcleo – coroa invertido [Stubbs e colaboradores, 1999].

A importância da aplicação deste tipo de estruturas na indústria de tintas e adesivos tem sido uma força motriz para o estudo da sua forma de preparação. Dong e colaboradores estudaram o efeito da utilização de um “compatibilizante” de policarbonato para aumentar a compatibilidade entre as duas fases compostas por poli(metacrilato de metilo) e poli(acrilato de butilo) [Dong e colaboradores, 1997]. Em 2003, Kim publicou os resultados do seu trabalho sobre polímeros com morfologia núcleo – coroa de

poliestireno e poli(acrilato de butilo) na ausência de emulsionantes utilizando como fase contínua água/etanol [Kim e colaboradores, 2003]. Wang sintetizou polímeros acrílicos com morfologia núcleo – coroa com elevada resistência física e química para aplicação na indústria dos revestimentos de automóveis com vista à substituição dos tradicionais produtos clorados, nomeadamente o poli(cloreto de vinilo) – PVC [Wang e colaboradores, 2004]. Recentemente, Ramly e colaboradores publicaram um extenso artigo de revisão sobre os princípios básicos de polímeros núcleo – coroa, formas de preparação, técnicas de caracterização, como por exemplo, a ressonância magnética nuclear (NMR), microscopia de varrimento eletrónico (SEM) e microscopia de transmissão eletrónica (TEM), bem como, as suas principais aplicações [Ramly e colaboradores, 2013].

b) Fatores que influenciam a morfologia das partículas

Conforme referido a preparação de polímeros com morfologia núcleo – coroa depende de diversos fatores. Chen e colaboradores desenvolveram látexes com morfologia heterogénea para preparar revestimentos de interior com baixo teor em COV. Neste estudo são apresentados os resultados obtidos variando o sistema emulsionante, o tipo e quantidade de iniciador, a temperatura de polimerização entre outros [Chen e colaboradores, 2008]. Neste contexto Sundberg e Durant publicaram um extenso artigo de revisão onde resumem os aspetos fundamentais relacionados com o desenvolvimento de polímeros com morfologia heterogénea [Sundberg e Durant, 2003]. Assim, a incompatibilidade entre as diferentes fases, a natureza do emulsionante, o tipo de iniciador, a sequência de adição dos monómeros, o peso molecular do polímero, a razão volumétrica entre a primeira e a segunda fase polimérica e a temperatura de polimerização são fatores que condicionam a morfologia dos látexes e que serão discutidos de seguida.

Efeito da incompatibilidade entre as diferentes fases

Para obter partículas heterogéneas é necessário produzir pelo menos duas famílias de polímeros incompatíveis entre si. De facto, quanto maior for a incompatibilidade entre as diferentes fases poliméricas da partícula, maior será a extensão de separação das mesmas, o que pode ser avaliado analisando as diferenças de polaridade entre as fases. Assim, quanto maior a diferença de polaridades, mais incompatíveis os polímeros serão. A título de exemplo temos, por ordem decrescente de polaridade, os seguintes polímeros: poli(cloreto de vinilo) > poli(acetato de vinilo) > poli(metacrilato de metilo) > poli(acrilato de butilo) > poliestireno > polibutadieno. Desta forma, polímeros com morfologia heterogénea constituídos por poli(acetato de

vinilo) e poli(acrilato de butilo) serão mais incompatíveis quando comparados com um sistema formado por poliestireno e poli(acrilato de butilo). Contudo, é de referir que mesmo em sistemas com polaridades muito semelhantes não é possível garantir a formação de polímero com partículas totalmente uniformes, uma vez que a morfologia das partículas também depende de outros fatores, como sejam a distribuição dos radicais livres e dos monómeros nas partículas em crescimento, do método de adição do monómero, entre outros [Chern, 2008]. Karlsson e colaboradores também estudaram a polimerização em emulsão com sementeira de uma série de látexes com estruturas heterogêneas com diferentes níveis de polaridades [Karlsson e colaboradores, 2003a e b].

Pan e colaboradores, recorrendo à polimerização em emulsão de (acrilato de butilo – acrilato de 2-etilhexilo)/(metacrilato de metilo – estireno) prepararam um novo tipo de morfologia utilizando como sementeira de poli(cloreto de vinilo) estabilizado com dodecil sulfato de sódio. Desta forma converteu-se um produto inicialmente com uma morfologia núcleo – coroa perfeita num produto com morfologia do tipo *sandwich*, isto é, com três camadas (quando a quantidade de estireno na coroa é superior a 70%) [Pan e colaboradores, 2003].

Efeito dos iniciadores

A distribuição não uniforme dos radicais livres no local de polimerização durante a polimerização com sementeira irá ter uma influência significativa na estrutura morfológica das partículas, uma vez que a maioria da polimerização radicalar livre ocorre perto da superfície das partículas e o polímero resultante tende a encapsular a sementeira e formar uma coroa à sua volta [Cho e Lee, 1985]. No entanto, a formação de morfologia núcleo – coroa perfeita dependerá ainda da polaridade dos polímeros e das condições de polimerização.

O tipo de iniciador utilizado na segunda fase polimérica pode também condicionar o tipo de morfologia final das partículas de látex. De acordo com Stubbs e Sundberg, em sistemas de polimerização em emulsão de estireno na presença da sementeira de poli(acrilato de metilo-co-metacrilato de metilo), a utilização de iniciadores não iónicos (2,2'-azobis(2-metil-N-(2-hidroxietil) *versus* iónicos (persulfato de potássio) origina estruturas distintas. Neste trabalho verificou-se que os iniciadores iónicos, que possuem grupos terminais com carga, permanecem “ancorados” à superfície das partículas. As diferentes morfologias obtidas foram estudadas e caracterizadas por TEM, utilizando iniciador iónico *versus* não iónico, tendo-se verificado que sob condições idênticas, a utilização de

iniciador iônico promove a formação de partículas com morfologia núcleo – coroa. De acordo com os autores, a velocidade de difusão dos radicais poliméricos é uma consequência do tipo de iniciador presente (não iônico ou iônico) e esta pode ser muito rápida ou lenta. Contudo, outros fatores podem concorrer para a difusão dos radicais dentro das partículas, como por exemplo, a velocidade de adição de monómeros, a T_g do polímero sementeira, a temperatura de polimerização, bem como a concentração do iniciador [Stubbs e Sundberg, 2004].

Com o objetivo de preparar estruturas com morfologia núcleo – coroa ideal, Ferguson e colaboradores estudaram sistemas de estireno polimerizado com sementeira de poli(acetato de vinilo) e utilizando diversos iniciadores: persulfato de potássio, persulfato de amônio, 2,2'-azobisisobutironitrilo e peróxido de benzoílo. O poli(acetato de vinilo) foi escolhido como sementeira de modo a minimizar a nucleação secundária. De acordo com as previsões termodinâmicas para estes sistemas seria de esperar a ocorrência de polimerização via inversão de fases. Foi demonstrado que a evolução da morfologia pretendida é promovida pela rápida difusão das cadeias de poli(acetato de vinilo) para a camada superficial das partículas durante a polimerização do estireno. Foram propostos vários métodos para atingir o referido objetivo, entre eles: a redução de peso molecular e do grau de ramificação do poli(acetato de vinilo), bem como o aumento da hidrofiliabilidade do acetato de vinilo (incorporação de co-monómeros hidrofílicos como por exemplo: ácido vinilsulfônico) [Ferguson e colaboradores, 2003].

Efeito da natureza do emulsionante

Tal como referido em 2.1.3, a natureza do emulsionante a utilizar depende do sistema a polimerizar sendo frequente recorrer a mais do que um tipo de emulsionante. Por exemplo, na polimerização em emulsão de copolímeros de metacrilato de metilo e acrilato de butilo estabilizados por um sistema de tensioativos misto (aniônico e não iônico) o tamanho de partícula final depende primeiramente da concentração de tensioativo aniônico (dodecilsulfato de sódio) existente na carga inicial do reator. Por seu turno, a concentração do tensioativo não iônico é a segunda variável mais relevante e funciona como um estabilizador auxiliar. Outros parâmetros a considerar são a velocidade de agitação e a concentração de eletrólitos, sendo que o tamanho de partícula aumenta com o acréscimo destes devido ao efeito de aglomeração em resultado do aumento de proximidade entre partículas [Chern e Hsu, 1995].

O efeito do tipo de tensioativo e o modo de adição da segunda fase polimérica na morfologia final das partículas foi também estudado por Tolve e colaboradores. Os

resultados obtidos indicam que a presença de tensioativo aniônico (dodecil sulfonato de sódio) origina partículas com morfologia semi-esférica enquanto que a presença de tensioativo não iônico promove o desenvolvimento de morfologia do tipo núcleo – coroa e amora [Toule e colaboradores, 2009].

Efeito da sequência de adição de monómeros

Min e colaboradores efetuaram um estudo de polimerização heterogênea de poliestireno sobre poli(acrilato de butilo) utilizando dodecilbenzeno sulfonato de sódio como tensioativo e persulfato de potássio como iniciador recorrendo a diferentes estratégias de adição de monómero. Neste caso, a forma de avaliar o efeito do método de adição de monómero foi através do grau de enxerto observado, uma vez que existe uma relação direta entre ambos. Assim, verificou-se que o grau de enxerto é superior no processo de adição em descontínuo, onde o tempo para solubilizar a primeira fase é inferior tendo-se obtido látexes com uma morfologia com separação de fases bem definida, isto é, as partículas de poliestireno encontravam-se totalmente separadas das partículas de poli(acrilato de butilo). No caso de adição de monómero pelo processo semi-contínuo, o nível de enxerto obtido foi bastante inferior e conseqüentemente as partículas formadas assumiram uma morfologia em forma de “haltere”. Assim, quanto maior o grau de enxerto mais esféricas são as estruturas [Min e colaboradores, 1983]. A influência da eficiência de enxerto na morfologia de látexes de poli(metacrilato de metilo)/polibutadieno e poli(metacrilato de metilo)/poli(estireno-butadieno) utilizando polimerização em emulsão com sementeira foi publicada por Merkel e colaboradores [Merkel e colaboradores, 1987].

Gu e colaboradores também prepararam estruturas com morfologia núcleo – coroa combinando o método de polimerização semi-contínuo com sementeira. Os látexes em questão e com elevado teor em grupos hidroxilo foram polimerizados usando como monómeros principais o estireno e o acrilato de butilo e como co-monómeros o ácido acrílico e o metacrilato de hidroxietilo [Gu e colaboradores, 2005].

Efeito do peso molecular do polímero

Tendo em conta a influência do peso molecular dos polímeros na morfologia final do polímero, Lee estudou esse efeito recorrendo à adição de agentes de transferência de cadeia. Assim, o estireno foi polimerizado na presença de presença de sementeira de poli(estireno-butadieno), utilizando dodecil difenilóxido sulfonato de sódio como tensioativo, persulfato de sódio como iniciador e bromofórmio/tetracloro de carbono

como agentes de transferência de cadeia. Neste estudo verificou-se que a quantidade de agente de transferência de cadeia influencia a morfologia final obtida [Lee, 1981].

Estudos efetuados variando a viscosidade do meio reacional demonstraram que esta também tem efeito na morfologia das partículas formadas. Um sistema estudado foi a polimerização de estireno na presença de sementeira de poli(metacrilato de metilo), sendo a viscosidade controlada através da razão estireno/metacrilato de metilo com introdução de agente de transferência de cadeia. Neste caso verificou-se que o polímero da segunda fase polimérica permanece parcialmente retido dentro da sementeira, originando duas fases interpenetradas [Cho e Lee, 1985].

O estudo da influência da presença de agente de transferência de cadeia foi também avaliado por Stubbs e Sundberg que demonstraram que, sob condições específicas, a adição de *n*-dodecil mercaptano pode aumentar a difusão da segunda fase polimérica no seio do polímero sementeira e conseqüentemente influenciar a morfologia dos látexes [Stubbs e Sundberg, 2006a]. Por outro lado, seria de esperar que a ocorrência de reações de reticulação durante a polimerização da segunda fase polimérica promovesse a penetração ainda que lenta, desta no polímero sementeira e assim, a formação de partículas com morfologia núcleo – coroa deveria ser perfeita. Contudo os resultados experimentais obtidos indicam que a presença de monómero reticulante não influencia a morfologia final das partículas [Stubbs e Sundberg, 2006b].

Atendendo à importância na obtenção de partículas poliméricas com peso molecular o mais uniforme possível, é frequente a utilização de agentes de transferência de cadeia, como por exemplo, *n*- e *tert*-dodecil mercaptano. Ainda a referir que os compostos à base de enxofre tendem a ser substituídos por questões de legislação de ordem ambiental.

Efeito da fração volúmica entre diferentes fases

Geralmente as partículas sementeira tendem a precipitar dentro das partículas de látex finais. Quando a fração em volume da segunda fase é muito superior relativamente à sementeira, as partículas tendem a difundir-se pela segunda fase. Por outro lado, quando o polímero pós-formado não é suficiente para encapsular o polímero sementeira a formação de estruturas núcleo – coroa torna-se quase impossível de alcançar [Chern, 2008]. Este efeito será também estudado no presente trabalho e os resultados discutidos no quarto capítulo.

Efeito da temperatura de polimerização

Conforme anteriormente referido em 2.1.3, a temperatura é determinante para o grau médio de polimerização, bem como para a velocidade de polimerização. Esta é também relevante na síntese de partículas com morfologia heterogénea uma vez que pode afetar a mobilidade dos monómeros e dos polímeros e assim influenciar a separação dos polímeros das duas fases, o que terá como consequência alterações na morfologia do produto final [Chern, 2008].

2.1.5. Funcionalização das dispersões aquosas de polímeros

A obtenção de revestimentos com propriedades especiais, isto é, de elevado desempenho, é possível utilizando dispersões poliméricas aquosas funcionalizadas através da introdução de monómeros funcionais, por exemplo reticulantes e/ou promotores de aderência com diferentes funcionalidades, por exemplo grupos funcionais silano ou hidroxilo. Este tipo de monómeros é geralmente utilizado em pequenas quantidades e é responsável pela melhoria significativa de propriedades específicas, tais como, a resistência ao choque mecânico e a aderência a diferentes tipos de substratos. Pode ainda recorrer-se a monómeros com grupos funcionais do tipo epóxido, acetoacetoxilo e siloxano, que promoverão interações específicas entre as partículas poliméricas e os restantes constituintes dos revestimentos.

No âmbito da funcionalização de polímeros para revestimentos com elevada resistência à captação de sujidade surgem os monómeros fluorados ou perfluorados. A introdução de flúor nas cadeias poliméricas tem sido alvo de estudos diversos pois permite a obtenção de revestimentos com elevada durabilidade e propriedades de autolimpeza, contudo apresentam a grande desvantagem de ser uma opção muito dispendiosa [Timperley e colaboradores, 2003]. Assim, e por questões económicas, existem várias abordagens relativamente à preparação de copolímeros contendo flúor, podendo estas ser por polimerização em blocos, enxertada ou estatística, recorrendo à mistura física de polímeros com e sem flúor ou ainda através da síntese de polímeros com morfologia heterogénea em que uma fase polimérica contém flúor e outra não [Xiao e Liu, 2008].

A introdução de grupos funcionais epóxido em látexes, por intermédio da polimerização em emulsão de metacrilato de metilo – metacrilato de glicidilo, foi estudada por Paul e colaboradores [Paul e Ranby, 1976]. A dispersão uniforme deste monómero no látex indica que o metacrilato de glicidilo tende a polimerizar primeiro durante o crescimento das partículas poliméricas e apenas uma pequena parte irá funcionalizar a

superfície das partículas formadas [Chen e Lee, 1999]. De acordo com o produto dos seus valores de reatividade relativa ($r_{\text{metacrilato de glicidilo}} \times r_{\text{metacrilato de metilo}} = 0,96$) verifica-se que este copolímero apresenta um valor próximo de 1, promovendo assim a fácil introdução das unidades monoméricas de reticulante no esqueleto do polímero em formação. Verifica-se ainda um efeito na diminuição do tamanho médio de partícula no caso da copolimerização do metacrilato de glicidilo, cuja redução é tanto maior quanto maior for a sua concentração no sistema [Chen e Lee, 1999; Odian, 2004].

Esser e colaboradores publicaram o seu trabalho referente ao desenvolvimento de látexes acrílicos com introdução do monómero reticulante metacrilato de acetoacetoxietilo para aplicação em revestimentos de mobiliário de elevada qualidade. Como vantagens da utilização deste monómero são de salientar a baixa toxicidade, aliada a um excelente desempenho nas propriedades finais dos produtos, como é o caso do aumento da resistência química, rápida secagem, formação de filmes com elevada dureza e transparentes, entre outras [Esser e colaboradores, 1999].

Por outro lado, a utilização de polissiloxanos é também uma alternativa apelativa uma vez que estes monómeros são caracterizados por possuírem uma baixa temperatura de transição vítrea, baixa energia superficial, elevada resistência e repelência à água [Zheng e Eli, 1999]. Desta forma, a polimerização em emulsão de sistemas acrílicos que incluem monómeros funcionais do tipo organossiloxano tem sido alvo de muito interesse por parte dos investigadores [He e colaboradores, 1996; Kan e colaboradores, 2001; Huang e colaboradores, 2004]. Diversos trabalhos têm sido publicados incluindo, estudos sobre a introdução de siloxanos ou polissiloxanos em matrizes acrílicas e estireno – acrílicas [Inoue e colaboradores, 1990; Lee e colaboradores, 2003; Yang e Dan, 2004], bem como, a formação de polímeros com diferentes morfologias, entre elas estruturas em redes interpenetradas [Zhou e colaboradores, 1993; Turner e Cheng, 2000] e do tipo núcleo – coroa [Seggali e colaboradores, 1995; He e colaboradores, 1996; He e Pan, 2001]. Contudo, a reduzida compatibilidade entre os polissiloxanos e os acrilatos/metacrilatos, obriga à utilização de grandes quantidades dos monómeros funcionais. Assim, têm sido efetuados estudos no sentido de melhorar a eficiência da reação e consequentemente na obtenção de látexes modificados com siloxanos aproveitando ao máximo a sinergia dos seus efeitos [Guo, 2005; Guo, 2006] tendo-se verificado melhorias significativas das propriedades de repelência à água. Posteriormente, Chen obteve látexes de poli(acrilato de butilo-co-metacrilato de metilo-co-tri-isopropóxidosilano de vinilo) por polimerização em emulsão utilizando iniciação redox e controlando o pH do meio reacional. Neste trabalho verificou-se que os látexes reticulados

apresentam resistência à água quando comparados com látexes não reticulados [Chen e colaboradores, 2007]. Neste âmbito, Fonseca e colaboradores também estudaram um sistema semelhante, no qual foi avaliada a funcionalização da coroa com grupos trimetoxissilano [Fonseca e colaboradores, 2007].

Na Figura 2.13 estão representados alguns exemplos destes monómeros:

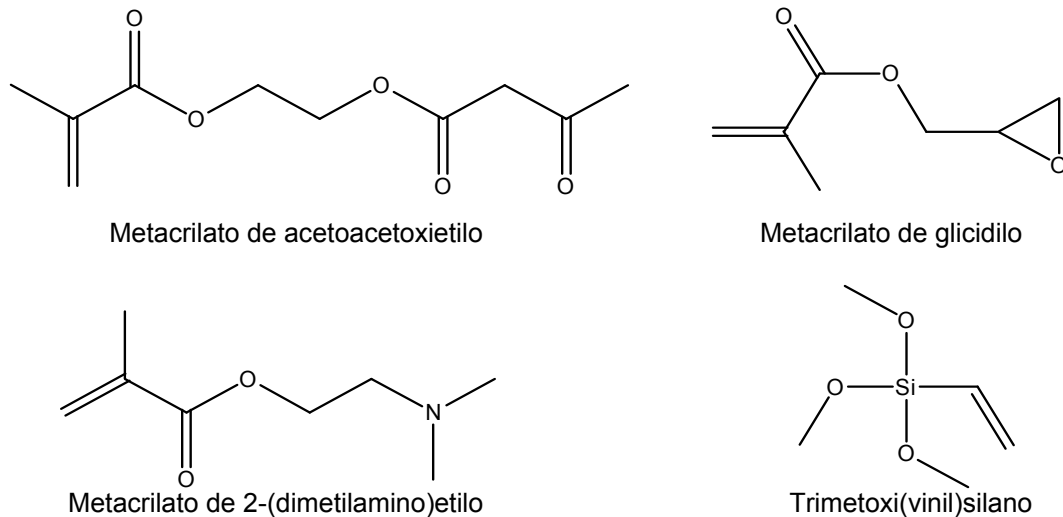


Figura 2.13 – Exemplos de monómeros funcionais usados em dispersões aquosas poliméricas.

2.1.6. Dispersões aquosas de polímeros amigos do ambiente

Apesar de ser possível formular revestimentos mais amigos do ambiente utilizando dispersões poliméricas com morfologia heterogênea, a presença de emulsionantes neste tipo de produtos é uma desvantagem pois os emulsionantes têm eles próprios características prejudiciais para o ambiente, Homem e animais.

Uma alternativa possível é o recurso aos chamados emulsionantes alquil poliglicósídeos (APG) baseados em álcoois naturais de cadeia longa provenientes de matérias-primas de fontes renováveis como é o caso dos óleos de coco, de palma e de soja. As principais matérias-primas utilizadas na produção deste tipo de emulsionantes são os álcoois de cadeia longa (que podem ser de origem de fonte renovável ou não) e os carboidratos. Existem comercialmente disponíveis misturas complexas de APG com maior ou menor polaridade de acordo com as necessidades de cada utilizador [Holmberg, 2003; Ware e colaboradores, 2007].

Por outro lado, a utilização de biotensioativos, comumente designados por biosurfactantes, é uma alternativa que tem sido também alvo de estudo no desenvolvimento de tensioativos provenientes de origem renovável. Trata-se da utilização de metabolitos com estruturas anfífilas provenientes de micro-organismos. Neste caso,

a parte hidrofóbica é constituída por cadeias longas de ácidos gordos, que podem ser hidroxiladas e a parte hidrofílica constituída por carboidratos contendo um ou vários aminoácidos, péptidos cíclicos, ácidos carboxílicos, entre outros [Holmberg, 2003]. Uma variedade considerável de micro-organismos pode ser usada na preparação de polímeros com diferentes propriedades químicas e pesos moleculares. Uma desvantagem desta opção quando comparada com a utilização de outras fontes renováveis está relacionada com os elevados custos de produção [Deleu e Paquot, 2004]. De notar que este tipo de tensoativos apresenta múltiplas propriedades biológicas, como sejam, antibióticos, fungicida, inseticida e atividade antiviral e por isso têm sido alvo de mais atenção relativamente às suas aplicações terapêuticas [Lin, 1996]. De uma forma geral, os biosurfactantes apresentam redução da tensão superficial, formação de espuma estável, capacidade emulsionante, baixa CMC e poder de detergência características estas fundamentais no desenvolvimento de emulsionantes [Holmberg, 2003]. Por esse motivo, e apesar da sua reduzida viabilidade económica como emulsionantes, os estudos ao nível académico têm prosseguido. Por exemplo, Hwang e colaboradores publicaram um trabalho em que descrevem a síntese de algina a partir de derivados de algas marinhas para aplicação como tensoativo apropriado para polimerização em emulsão [Hwang e colaboradores, 2013].

Relativamente aos emulsionantes do tipo Gemini que também podem ser provenientes de fontes renováveis, são de destacar os derivados de açúcares, incluindo as piranoses e os carboidratos reduzidos [Gandini e Balgacem, 2008]. A grande vantagem deste tipo de tensoativos é a possibilidade de reduzirem bastante a tensão superficial da água, mesmo a baixas temperaturas [In e Zana, 2007]. O interesse comercial por este tipo de produtos teve início no ano 2000 e o elevado número de patentes registadas desde então é sinónimo da sua crescente importância em distintas aplicações.

A utilização de outros derivados de polissacarídeos, como o dextrano, com a função de estabilizadores tem também sido alvo de estudo. Por exemplo, Bernard e colaboradores usaram o dextrano na polimerização de acetato de vinilo [Bernard e colaboradores, 2008]. A utilização de polissacarídeos naturais oriundos de diferentes fontes (como por exemplo derivados do quitosano e de algas) e com aplicação no domínio dos polímeros bioativos foi extensamente estudada por Rinaudo [Rinaudo, 2008]. A síntese de emulsionantes provenientes de fontes renováveis foi também estudada por Foley e colaboradores [Foley e colaboradores, 2012].

2.2. Revestimentos aquosos decorativos

De acordo com a Norma portuguesa NP 41, tinta “é uma composição pigmentada líquida, pastosa ou sólida que, quando aplicada em camada fina sobre uma superfície apropriada, no estado em que é fornecida ou após diluição, dispersão em produtos voláteis ou fusão, é convertível ao fim de certo tempo, numa película sólida, contínua, corada e opaca.” Os principais componentes de uma tinta são o ligante (que fornece aderência da tinta ao substrato e entre os ingredientes da tinta), as cargas e pigmentos (que contribuem para o aspeto pretendido), os solventes e alguns aditivos, como conservantes e espessantes [Norma Portuguesa 41,1982].

As tintas e os esmaltes aquosos têm duas funções principais: a proteção e a decoração dos substratos nos quais são aplicados. Atualmente estão presentes em áreas distintas como é o caso da construção, da indústria automóvel, do mobiliário, entre outras.

2.2.1. Principais tipos de revestimentos

De acordo com o tipo de aplicação pretendida, existem diferentes revestimentos disponíveis no mercado. O tipo de ligante irá condicionar as características finais dos revestimentos, isto é, ligantes com elevado peso molecular como por exemplo os copolímeros de nitrato de celulose, poliacrílicos e copolímeros de acetato de vinilo são adequados para revestimentos cujo processo de filmificação seja físico. Por outro lado, as resinas alquídicas que são polímeros de baixo peso molecular e apropriados para sistemas em que a formação de filme é fruto de um processo químico que envolve reações com o oxigénio e adição de metais secantes. Adicionalmente há polímeros para sistemas de dois componentes (como por exemplo os poliuretanos), nos quais é necessária a presença de um segundo componente, para promover reações de reticulação e assim aumentar do peso molecular do polímero após filmificação [Stoye e Freitag, 1998]. É ainda possível dividir os revestimentos em duas classes principais, os revestimentos de base aquosa e os revestimentos de base solvente havendo soluções das duas classes para diferentes áreas, como por exemplo, a indústria automóvel, edifícios e construção, embalagens, entre outros.

Conforme já referido anteriormente no capítulo 1 existe uma grande tendência para o desenvolvimento de soluções ambientalmente responsáveis e por isso o desenvolvimento de produtos com baixa emissão de COV e a utilização de matérias-primas de fonte renovável tem vindo a receber particular atenção. Estas estratégias são possíveis de implementar recorrendo a produtos de base aquosa. Dentro destas, no caso

particular do setor da construção podemos efetuar a divisão entre produtos para aplicação em exterior e em interior. Relativamente às tintas de exterior, estas podem ser subdivididas em tintas para alvenaria, revestimentos elastoméricos, revestimentos para madeiras, massas ou acabamentos texturados, tintas de silicato, tintas de silicone e tintas universais. Por sua vez, as tintas de interior são geralmente distinguidas de acordo com o seu nível de brilho, que podem ser mate, semi-mate, semi-brilhante e brilhante. As formulações de tintas para alvenaria têm geralmente um aspeto mate ou semi-brilhante enquanto os revestimentos para madeiras, podem ser classificados em vernizes, esmaltes, primários, sub-capas e velaturas. As diferenças mais significativas entre as tintas de interior e as tintas de exterior estão diretamente relacionadas com o tipo de ligante usado, tipo de pigmentos e cargas, bem como com as suas diferentes proporções.

Uma forma de quantificar as diferentes proporções de ligante e pigmentos usados numa tinta é através da determinação da concentração de pigmentos em volume (CPV). Este parâmetro representa a relação entre o ligante e os pigmentos e cargas e é determinado através da equação 2.5:

$$\% CPV = \frac{V_p + V_c}{V_p + V_c + V_L} \times 100 \quad (\text{equação 2.5})$$

em que V_c representa o somatório do volume de cargas, V_p o somatório do volume de pigmentos e V_L o somatório do volume de ligante. O referido valor é traduzido em volume pois as tintas são aplicadas em camadas tridimensionais.

As tintas com elevado teor em ligante, após evaporação dos voláteis, originam um filme contínuo de ligante no qual se encontram dispersos os pigmentos e as cargas. Neste caso, a CPV da tinta é baixa, geralmente inferior a 45%. Contrariamente, as tintas com pouca quantidade de ligante, apresentam filmes porosos nos quais predominam os pigmentos e cargas e o ligante funciona apenas como aglomerante entre estes componentes, não chegando a sua quantidade a formar um filme contínuo. Estas tintas apresentam geralmente CPV superiores a 70% (ver Figura 2.14).



Figura 2.14 – Aspeto dos filmes de revestimentos com baixo e alto CPV respetivamente: a) filme contínuo (sem porosidade) e b) filme poroso.

A CPV crítica (CPV_c) reflete o caso particular em que o ligante se encontra na quantidade mínima necessária para formar um filme contínuo sobre as cargas e

pigmentos. De notar que quando o valor de CPVc é excedido muitas das características da tinta são drasticamente alteradas, como por exemplo um aumento significativo da absorção de água, da permeabilidade ao vapor de água e ao dióxido de carbono, enquanto os valores de brilho descem abruptamente, bem como, da resistência à esfrega húmida (ver Tabela 2.2).

Tabela 2.2 – Propriedades dos revestimentos em função do CPV (adaptação de Schwartz e Baumstark, 2001).

Propriedade	CPV<CPVc	CPV>CPVc
Brilho	Elevado	Baixo
Porosidade	Baixa	Elevada
Absorção de água	Baixa	Elevada
Permeabilidade ao vapor de água	Baixa	Elevada
Elasticidade	Elevada (dependendo da T_g)	Baixa (filme quebradiço)
Poder de cobertura	Baixo	Elevado
Resistência à esfrega húmida	Elevada	Baixa

Da observação da Tabela 2.2 pode-se verificar que o ajuste da CPV é de extrema importância no controlo das características padrão das tintas de construção. A posição da CPVc é determinada de acordo com a natureza química e tamanho de partícula do ligante, bem como pelos pigmentos e cargas usados.

2.2.2. Principais constituintes de uma tinta

Ligante

Do ponto de vista químico, os ligantes são polímeros que deverão conferir à tinta um filme de elevada qualidade, com uma baixa absorção de água e simultaneamente elevada permeabilidade ao vapor de água, sem pegajosidade, elevada dureza ou elasticidade (de acordo com a aplicação), elevada resistência química nomeadamente à alcalinidade de argamassas, à intempérie (boa retenção do nível de brilho sem amarelecimento), elevada aderência a diferentes tipos de substratos em ambientes com elevado nível de humidade), estabilidade (uma vez que na formulação da tintas haverá interações com outros constituintes, por exemplo, com espessantes associativos⁴, compatibilidade com os pigmentos e solventes) e deverá ser amigo do ambiente, por exemplo isento de odor.

⁴ Espessantes associativos – polímeros que aumentam a viscosidade de uma tinta através de associações com as partículas do polímero ligante e partículas de pigmentos presentes na tinta.

De acordo com o tipo de famílias de polímeros existem diferentes tintas para a construção civil, tais como, os homopolímeros e copolímeros vinílicos, os copolímeros estireno – acrílicos e os acrílicos puros.

Os homopolímeros de acetato de vinilo foram os primeiros a serem usados em tintas aquosas. O poli(acetato de vinilo) é um polímero rígido à temperatura ambiente pelo que os seus filmes são quebradiços e por isso tornou-se necessária a sua plasticização, que foi efetuada recorrendo a plasticizantes externos, como é o caso do ftalato de dibutilo. Contudo estes revestimentos, apresentavam baixa resistência à alcalinidade e à água e com o passar do tempo perdiam elasticidade à medida que o plasticizante evaporava. Por esse motivo a sua utilização foi direcionada para o fabrico de massas de efeitos decorativos especiais [Carvalho e Nogueira, 2004]. No sentido de ultrapassar as limitações acima referidas surgiu a estratégia de copolimerizar o acetato de vinilo com outros monómeros que permitissem uma melhoria significativa das características do polímero final, como por exemplo os acrilatos flexíveis (tais como o acrilato de butilo e o acrilato de 2-etilhexilo) e o versatato de vinilo (VeoVa). Assim, é possível obter produtos com maior flexibilidade e simultaneamente melhor resistência à alcalinidade, uma vez que o grupo acetato fica estereoquimicamente protegido da hidrólise. Através deste tipo de plasticização interna, o produto final caracteriza-se por dar origem a películas mais flexíveis e que não perdem as suas características ao longo do tempo, dado que o agente plasticizante é um monómero que faz parte integrante do próprio polímero. Relativamente à resistência à alcalinidade os copolímeros de (acetato de vinilo-co-VeoVa) permitem melhores resultados quando comparados com os copolímeros que contêm acrilatos. A explicação para tal facto estará relacionada com a distribuição mais aleatória e portanto homogénea dos dois monómeros no caso dos primeiros, uma vez que ambos os monómeros têm um centro ativo vinílico e por isso têm reatividades relativas semelhantes sendo o produto $r_{\text{acetato de vinilo}} \times r_{\text{versatato de vinilo}} = 0,99$. No caso dos copolímeros acetato de vinilo – acrilato, os monómeros têm reatividades relativas substancialmente diferentes uma vez que os centros ativos são um grupo vinílico e outro acrílico. Assim, o produto de reatividade de $r_{\text{acetato de vinilo}} \times r_{\text{acrilato de butilo}} = 0,06$ e por esse motivo logo a distribuição do monómero acrílico não é uniforme ao longo do filme, e o copolímero formado será caracterizado por possuir uma sequência monomérica em blocos, originando assim zonas de maior suscetibilidade ao ataque de grupos alcalinos [Farbwerke, 1972].

De notar que a seleção do tipo de ligantes tem também uma forte componente cultural e geográfica, isto é, está diretamente relacionada com o tipo de construção

praticada nas diferentes zonas do mundo e com a disponibilidade dos materiais. Assim, na Europa, as tintas predominantes são as formuladas com copolímeros de acetato de vinilo – VeoVa, pois estas apresentam melhor desempenho em argamassas de cimento e estuques. Contrariamente, na América do Norte, os copolímeros de acetato de vinilo – acrilato são preferidos pois tradicionalmente as casas são construídas em madeira, pelo que uma maior flexibilidade é um dos requisitos mais importantes quando comparado com a resistência à alcalinidade.

Para aplicações mais exigentes é comum recorrer aos copolímeros acrílicos. Mais uma vez se combina um monómero flexível (geralmente os anteriormente referidos) com um monómero rígido que podem ser acrilatos ou metacrilatos (por exemplo metacrilato de metilo) ou o estireno. Outros parâmetros importantes são a resistência aos raios ultravioleta e à intempérie. Neste caso os copolímeros com estireno na sua composição apresentam desempenhos inferiores quando comparados com os copolímeros acrílicos devido à sua maior tendência de degradação por ação da radiação UV.

Por outro lado, o estireno confere ao polímero uma elevada resistência à alcalinidade o que justifica a preferência destes copolímeros em tintas de interior com elevado CPV, cerca de 70%. Os copolímeros acrílicos puros (constituídos apenas por monómeros acrílicos) combinam propriedades relevantes, como a elasticidade, resistência à alcalinidade e à intempérie e por isso é comum a sua utilização em aplicações mais exigentes como é o caso dos revestimentos industriais, para madeiras, para plástico e metal (proteção anticorrosiva). Os produtos formulados com este tipo de copolímeros apresentam geralmente elevado teor em ligante, isto é, valores de CPV baixos, na ordem dos 20% (ver Figura 2.15).

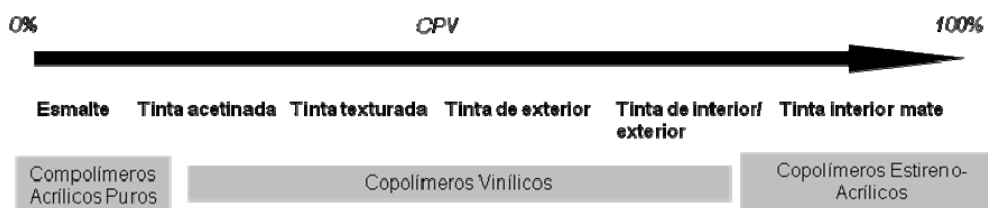


Figura 2.15 – Tipos de revestimentos aquosos de acordo com a sua aplicação e ligantes apropriados.

No caso de aplicações para interior, para além do carácter decorativo e facilidade de aplicação é também de extrema importância a baixa emissão de compostos voláteis e consequentemente de odores. Esta é uma consciência que tem vindo a crescer no decurso do desenvolvimento da indústria das tintas e revestimentos.

Pigmentos e cargas

Como anteriormente referido, as tintas são também constituídas por pigmentos e a sua principal função é conferir poder de cobertura e a cor desejada. Contudo, os pigmentos podem também aumentar a resistência à intempérie ao proteger o ligante do ataque dos raios ultravioleta. O pigmento branco mais utilizado nos dias que correm é o dióxido de titânio devido ao seu elevado índice de refração quando comparado com o óxido de zinco, sulfito de zinco e o litopone (mistura de sulfato de bário e sulfeto de zinco) cujos índices de refração são substancialmente inferiores (ver Tabela 2.3).

Tabela 2.3 – Índice de refração de diferentes pigmentos (adaptação de Koleske, 1995).

Pigmento	Índice de refração
Dióxido de titânio (anatase)	2,55
Dióxido de titânio (rutilo)	2,76
Óxido de zinco	2,02
Sulfito de zinco	2,37
Litopone	1,84

Conforme referido e se pode verificar pela Tabela 2.3 o dióxido de titânio pode apresentar diferentes valores de índice de refração consoante a sua estrutura cristalina que por sua vez é fruto do processo de produção.

Os outros pigmentos, com índice de refração inferiores são geralmente utilizados em menores quantidades devido à menor “brancura” e maior tendência para se degradarem, sendo a sua aplicação mais apropriada em formulações de tintas com características antifúngicas.

Ainda a referi que os pigmentos ocios à base de fosfato de alumínio permitem obter filmes de tintas com níveis de opacidade mais elevados [Beppu e colaboradores, 1997]. Neste âmbito existem ainda pigmentos brancos opacos também chamados de partículas opacas. Tratam-se de dispersões poliméricas não filmificáveis constituídas por estireno e grupos carboxílicos com partículas com tamanhos médios na ordem dos 300 – 400 nm. Este tipo de pigmento apresenta como principal vantagem a redução da quantidade de dióxido de titânio na formulação da tinta o que se traduz na redução de custo do produto final. Contudo, apresenta ainda algumas limitações sobretudo no caso de formulações mate já que as tintas desenvolvem brilho [Schwartz e Baumstark, 2001].

Relativamente às tintas com cores, podem ser usados pigmentos orgânicos ou inorgânicos. Os pigmentos orgânicos são usualmente mais caros e conferem menos brilho às formulações. Exemplos dos mais comuns são os pigmentos azo (de diferentes

cores tais como, amarelo, laranja e vermelho), as quinacridonas (amarelo, escarlate, violeta, bordeaux e vermelho), perilenos (escarlate, vermelho e bordeaux) e as ftalocianinas (azul e verde) [Schwartz e Baumstark, 2001].

As cargas são outro constituinte das tintas cuja principal função é coadjuvar no aumento de opacidade ainda que quando comparadas com os pigmentos, possuam valores de índice de refração bastante inferiores ($<1,70$). A maioria das cargas são minerais que existem na natureza como é o caso da calcite, dolomite, caolino, talco, a mica, terras diatomáceas, entre outros. A principal vantagem da utilização das cargas é a redução de custo do produto permitindo ajustar propriedades como a CPV (mantendo valores acima da CPVc). As cargas aumentam também o conteúdo em sólidos da formulação da tinta aumentando assim o seu volume e peso específico. Adicionalmente, a sua introdução influenciará também a resistência à intempérie e à abrasão, o brilho, a permeabilidade a gases e a reologia da tinta [Schwartz e Baumstark, 2001].

Uma vez resumidos os principais constituintes dos revestimentos usados no setor da construção, deve salientar-se que os desenvolvimentos nesta área apostam sobretudo em linhas de investigação conducentes a uma maior utilização de produtos de base aquosa e uma maior utilização de matérias-primas de fontes renováveis ambos com vista à obtenção de menores impactos para o ambiente e a saúde humana [Nogueira 2009; Specialchem, 2012].

Aditivos

De uma forma geral são considerados aditivos todos os componentes auxiliares na formulação da tinta que contribuam para um melhoramento aquando do seu fabrico, condições de processamento, estabilidade e durabilidade. Os aditivos mais comuns são: solventes e/ou coalescentes, espessantes/modificadores reológicos, agentes anti-espuma, molhantes, dispersantes, neutralizadores e conservantes. Em casos específicos e com vista a modificar determinadas propriedades de superfície podem ainda ser adicionados agentes mateantes, ceras e nivelantes. Ainda a referir a possibilidade da utilização de absorvedores de radiação UV e captadores de radicais livres para melhorar a resistência às agressões atmosféricas ao revestimento.

Os solventes e/ou coalescentes têm como principal função promover a filmificação uniforme da tinta a baixas temperaturas (inferiores a $5\text{ }^{\circ}\text{C}$) permitindo a formação de filmes isentos de imperfeições e homogêneos. Esta é uma característica fundamental pois a qualidade do filme formado afetará propriedades como o brilho e o aspeto do revestimento.

Os espessantes ou modificadores reológicos permitem a aferição das características reológicas das tintas durante a sua produção, manuseamento, armazenagem e aplicação. Existem no mercado diferentes tipos de espessantes, orgânicos e inorgânicos. No grupo dos orgânicos temos os polissacarídeos e respetivos derivados, os acrílicos e os poliuretanos. Relativamente aos sistemas inorgânicos destacam-se as bentones⁵.

Os agentes anti-espuma são aditivos com baixa tensão superficial que têm por objetivo destruir ou evitar a formação de espumas indesejáveis. Os principais tipos de anti-espuma são os óleos minerais e os óleos de silicone. Os óleos minerais são mais económicos mas o seu desempenho é inferior quando comparado com os óleos de silicone. A sua seleção deverá ser efetuada cuidadosamente uma vez que este tipo de aditivo em dosagens desadequadas pode provocar imperfeições no filme final.

Os molhantes e dispersantes são fundamentais aquando do fabrico das tintas uma vez que promovem a dispersão dos pigmentos e cargas de forma uniforme na tinta otimizando o seu efeito. O seu modo geral de ação facilita a molhagem dos pigmentos no meio dispersante, a destruição de aglomerados de pigmento e a estabilização estereoquímica e eletrostática das partículas durante a fase de dispersão. Os principais grupos compreendem os polifosfatos e os sais de ácidos policarboxílicos (geralmente polímeros e copolímeros do ácido acrílico).

Os conservantes e biocidas são responsáveis pela conservação da tinta na lata e após aplicada. Assim, como exemplo de conservantes de lata são geralmente usados a clorometilisotiazolinona (CIT), a 2-metil-clorometilisotiazolinona (MIT) e a 1,2-benzoisotiazolinona (BIT), bromonitropropanediol (bronopol) e o formaldeído. Para a preservação do filme após evaporação de voláteis é comum combinar a utilização de algicidas e fungicidas, como por exemplo os carbamatos (por exemplo, o dimetilditiocarbamato de zinco) e as isotiazolinonas.

2.2.3. Enquadramento legal (legislação COV)

Uma das principais preocupações ambientais tem sido a promoção da qualidade do ar com vista à proteção do Homem e Ambiente. Torna-se, então, prioritário reduzir o nível de poluição através da diminuição de vários poluentes atmosféricos, entre os quais o ozono troposférico.

⁵ Bentone – argila organicamente modificada.

Sendo um poluente secundário que não é emitido diretamente para a atmosfera, a minimização do ozônio troposférico depende da redução das emissões dos seus precursores, nomeadamente dos COV. Para além de fontes naturais como sejam as florestas e alguns animais, a principal fonte de emissão de COV são os meios de transporte. Contudo, a indústria é também uma fonte de emissão de COV a considerar.

No seguimento de uma estratégia comunitária de redução do ozônio troposférico, surgiu a Diretiva 1999/13/CE relativa à limitação das emissões de COV resultantes da utilização de solventes orgânicos em certas atividades e instalações. A transposição para a legislação nacional foi feita através do Decreto-Lei n.º 242/2001, que é dirigido à aplicação de revestimentos em instalações industriais. Mais tarde, a 21 de abril de 2004 surge a Diretiva n.º 2004/42/CE referente à limitação das emissões de composto orgânicos voláteis resultantes da utilização de solventes orgânicos em tintas, vernizes e produtos de retoque de veículos. A sua transposição para a ordem jurídica interna foi efetuada por intermédio do Decreto-Lei n.º 16/2006 de 26 de janeiro de 2006. Este Decreto-Lei está orientado para o produto, uma vez que tem por objetivo reduzir as emissões resultantes de aplicação de revestimentos decorativos em edifícios, seus remates e guarnições e estruturas associadas para fins decorativos, funcionais e protetores [CEPE, 2013].

Segundo a definição das referidas diretivas, COV é um composto orgânico com ponto de ebulição inicial, à pressão normal, inferior ou igual a 250 °C. O Decreto-Lei n.º 181/2006 impõe valores máximos para o teor em COV de produto “pronto a utilizar” para um conjunto de subcategorias de revestimentos decorativos, de base aquosa e de base solvente (Anexo II da Diretiva 2004/42/CE). A primeira fase para redução de COV de acordo com esta legislação entrou em vigor a 1 de janeiro de 2007 e a segunda teve início em 1 de janeiro de 2010. Uma das subcategorias mais atingidas por esta legislação é a subcategoria d) de base solvente, designada por “Tintas para remates e painéis interiores/exteriores de madeira e metal”. Os revestimentos decorativos que se encontram nesta categoria são os esmaltes alquídicos de base solvente, muitas vezes preferidos por grande parte dos aplicadores. Para além da vantagem económica, a qual já não é tão diferenciadora nos dias que correm, esta preferência deve-se ao desempenho destes esmaltes em certas características chave como por exemplo, a aplicabilidade, o tempo aberto, a lacagem, o brilho e repintura, muito ligadas à própria circunstância de o polímero estar dissolvido num solvente.

O cumprimento desta legislação pode ser atingido de duas formas: mantendo a tecnologia de base solvente e reduzindo a quantidade de solvente nas resinas usadas, ou

mudando para a tecnologia de base aquosa. Na opção aquosa, o desenvolvimento de dispersões aquosas poliméricas com morfologia heterogênea tem sido uma das abordagens de eleição.

2.2.4. Revestimentos decorativos de elevado desempenho

Os revestimentos de alto desempenho caracterizam-se por terem elevada quantidade de ligante como é o caso dos esmaltes. Por outro lado, os produtos de base solvente, mais exigentes e difíceis de reproduzir são os de elevado brilho e que de acordo com NP 4378:1999 têm esta classificação quando ≥ 60 u.b. a 60° . Por outro lado, a mesma norma refere outros níveis de brilho: semi-brilhante (< 60 u.b. a 60° e ≥ 10 a 85°), semi-mate (< 10 u.b. a 85°) e mate (< 5 u.b. a 85°).

Atualmente, as tintas aquosas baseadas em ligantes acrílicos representam a melhor alternativa do ponto de vista ambiental aos produtos de base solvente tradicionalmente utilizados. Assim, as tintas brilhantes deverão cumprir os requisitos mais relevantes dos produtos de base solvente, tanto a nível de aplicação como de propriedades de superfície, após aplicação.

Relativamente às propriedades ao nível da aplicação são de referir um nivelamento homogêneo, um tempo aberto longo (que corresponde ao tempo em que é possível fazer correções), pouca formação de espuma e boa aplicabilidade.

Após aplicação, inicia-se o processo de secagem e as características do filme são de extrema importância, como sejam, um elevado brilho sem imperfeições, dureza e resistência à esfrega (para formulações de interior), elasticidade ao longo do tempo (para madeiras e exterior), elevada resistência ao empilhamento e resistência química, boa aderência ao substrato incluindo em ambientes húmidos, elevada resistência à água (para exterior), resistência à intempérie (para exterior), baixa tendência para amarelecer e um bom poder de cobertura.

No que concerne aos revestimentos de interior, estes deverão também apresentar uma elevada resistência a diferentes tipos de nódoas, por exemplo nódoas provocadas por produtos domésticos.

CAPÍTULO 3 – ESMALTES AQUOSOS DO MERCADO PORTUGUÊS

3.1. Aplicabilidade e comportamento reológico	56
3.2. Propriedades óticas	58
3.3. Opacidade	60
3.4. Resistência ao empilhamento e dureza	61
3.5. Aderência	63
3.6. Resistência a agentes externos	65

CAPÍTULO 3 – ESMALTES AQUOSOS DO MERCADO PORTUGUÊS

Tal como referido no Capítulo 1, neste trabalho pretende-se desenvolver látexes que permitam obter esmaltes aquosos de alto brilho com elevada resistência ao empilhamento e com um comportamento semelhante aos produtos preparados com resinas de base solvente. De modo a estabelecer os requisitos que os novos produtos terão que cumprir, foram selecionados quatro esmaltes comerciais aquosos acrílicos classificados como esmaltes brilhantes. Os referidos produtos foram caracterizados de acordo com as características mais relevantes e os resultados obtidos encontram-se compilados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Caracterização dos principais esmaltes aquosos disponíveis no mercado português.

CARACTERÍSTICAS	PRODUTO			
	Esmalte A	Esmalte B	Esmalte C	Esmalte D
Resíduo sólido (%)	50,4	49,9	48,9	49,7
Viscosidade ICI Cone&Placa (P)	1,7	1,3	1,2	1,2
Viscosidade Stormer (KU)	90	83	97	82
Viscosidade Brookfield (mPa.s)	2275	1975	2900	3300
pH	8,7	8,0	8,2	8,6
Aplicabilidade (B–boa; R–razoável; M–má)	B	B	B	B
Parâmetros CIELab				
L	97,46	96,93	97,69	97,78
a	-0,92	-0,85	-1,01	-1,03
b	1,93	2,03	2,16	2,48
Brilho especular (u.b.)				
↯ 20°	73,0	20,0	62,1	61,2
↯ 60°	75,4	60,0	74,5	75,7
Razão de contraste (%)	91,60	91,00	92,59	92,92
Espessura do filme seco (µm)	23	22	22	27
Empilhamento (g cm⁻²)				
1 kg/1 h	98	d.m.*	d.m.*	130
1 kg/2 h	–	<50	<50	–
Dureza pendular de König (s; 14 dias)	21	20	41	18

*d.m. = destaca à mão

Relativamente às características mais relevantes de um esmalte, o resíduo sólido e o valor de pH são sucintamente discutidos abaixo. Quanto às restantes características, a sua discussão é precedida de uma breve introdução de modo a melhor compreender os métodos utilizados, assim como a influência que a composição e morfologia do ligante tem sobre tais características do produto final.

A determinação do resíduo sólido (RS, %) consiste num procedimento muito simples que permite quantificar os constituintes não voláteis de uma tinta. Relativamente a este parâmetro, os valores obtidos para os quatro esmaltes comerciais são semelhantes rondando os 50%. O valor de pH é um parâmetro importante dado que alguns dos modificadores reológicos (como é o caso dos espessantes acrílicos) utilizados na preparação de tintas e revestimentos apenas apresentam atividade quando o valor de pH é superior a 8. Da observação da Tabela 3.1 verifica-se que os esmaltes comerciais respeitam esta especificidade.

3.1. Aplicabilidade e comportamento reológico

A avaliação da aplicabilidade de um revestimento está diretamente relacionada com a facilidade de espalhamento do produto e a formação de bolhas de ar ou salpicos. Da análise dos resultados obtidos para os produtos comercialmente disponíveis, verifica-se que todos apresentam uma boa aplicabilidade.

A reologia permite quantificar o primeiro contacto entre o pintor e a tinta, bem como a referida aplicabilidade e o seu desempenho durante a secagem. Assim, é comum caracterizar o comportamento reológico dos produtos. A título de exemplo, são apresentadas na Figura 3.1 duas curvas reológicas típicas para um esmalte aquoso e para um esmalte de base solvente.

Da observação da Figura 3.1 destaca-se o facto do revestimento de base solvente apresentar um perfil praticamente Newtoniano, tipicamente associado a uma tinta em que o polímero está dissolvido no seu meio líquido. Nos esmaltes aquosos, pelo contrário, a existência de uma emulsão polimérica contribui para um perfil pseudoplástico. De facto, neste caso tratando-se de um produto altamente heterogéneo, com partículas de pigmento e polímero dispersas em água, é necessária uma estabilização eficiente, que evite a sedimentação em tempo útil. Neste sentido, usam-se assim espessantes que fazem aumentar a viscosidade a baixas tensões de corte de forma a garantir a referida estabilidade. No entanto, para tensões de corte mais elevadas, é necessário que a viscosidade seja menor de forma a, por um lado, ser possível a manipulação da tinta e, por outro, a sua aplicação. Assim, a mistura da tinta na sua embalagem deverá ser fácil

através de agitação manual, e simultaneamente a viscosidade não deverá ser muito baixa de modo a evitar o escorrimento entre o momento em que a trincha é mergulhada na tinta até à aplicação na superfície a pintar. Por outro lado, a viscosidade não deverá ser demasiado elevada de modo a que após a pintura e secagem da superfície esta permaneça sem marcas da trincha [Goldschmidt e Streitbeger, 2003].

Estes diferentes requisitos em termos de viscosidades com distintas tensões de corte levam a que o ajuste da reologia de uma tinta seja uma tarefa complexa, envolvendo a utilização de diferentes tipos de espessantes que atuam em diferentes zonas do perfil reológico.

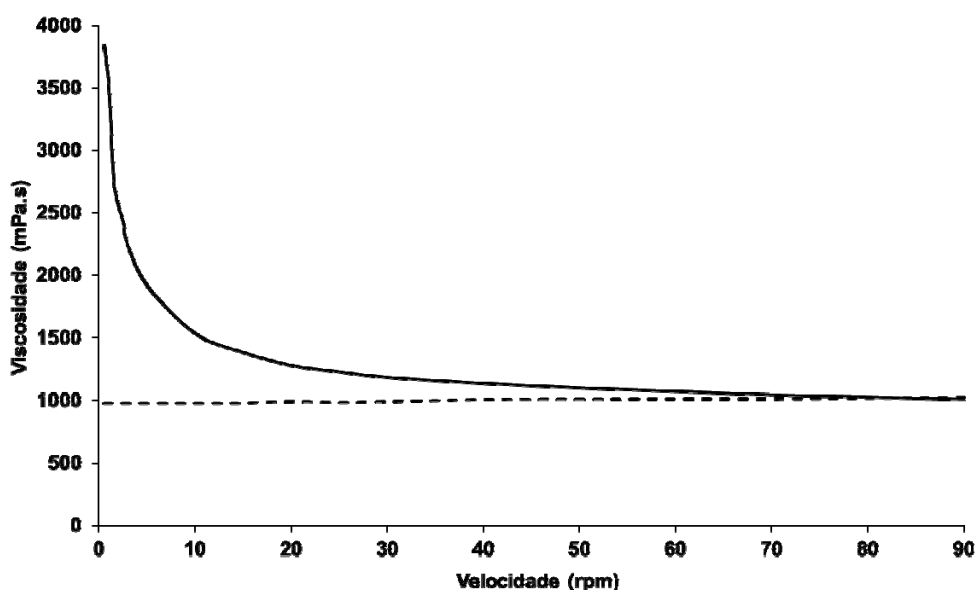


Figura 3.1 – Curvas reológicas de um esmalte aquoso com ligante de dispersão acrílica (-) e de um esmalte de base solvente com ligante de solução alquídica (--).

Não sendo prático a nível industrial a determinação das curvas reológicas de cada tinta, é comum avaliarem-se três tipos de viscosidades com diferentes tensões de corte, correspondendo a três áreas de comportamento. Assim, conforme se pode visualizar na Figura 3.2, pode-se dividir o perfil reológico em três zonas:

– Viscosidade Brookfield, correspondendo à viscosidade da tinta praticamente em repouso. Este valor fornece informação sobre o comportamento da tinta em termos de estabilidade, de escorrimento e nivelamento da superfície de tinta;

– Viscosidade Stormer, a que se pode chamar a viscosidade da tinta em manipulação até à pintura propriamente dita, estando ligada, por exemplo, à viscosidade aparente quando se agita a tinta na sua embalagem com uma espátula;

– Viscosidade ICI, obtida a maiores tensões de corte e associada à resistência ao fluxo durante a pintura propriamente dita, ou seja, aos movimentos rápidos da trincha ou do rolo.

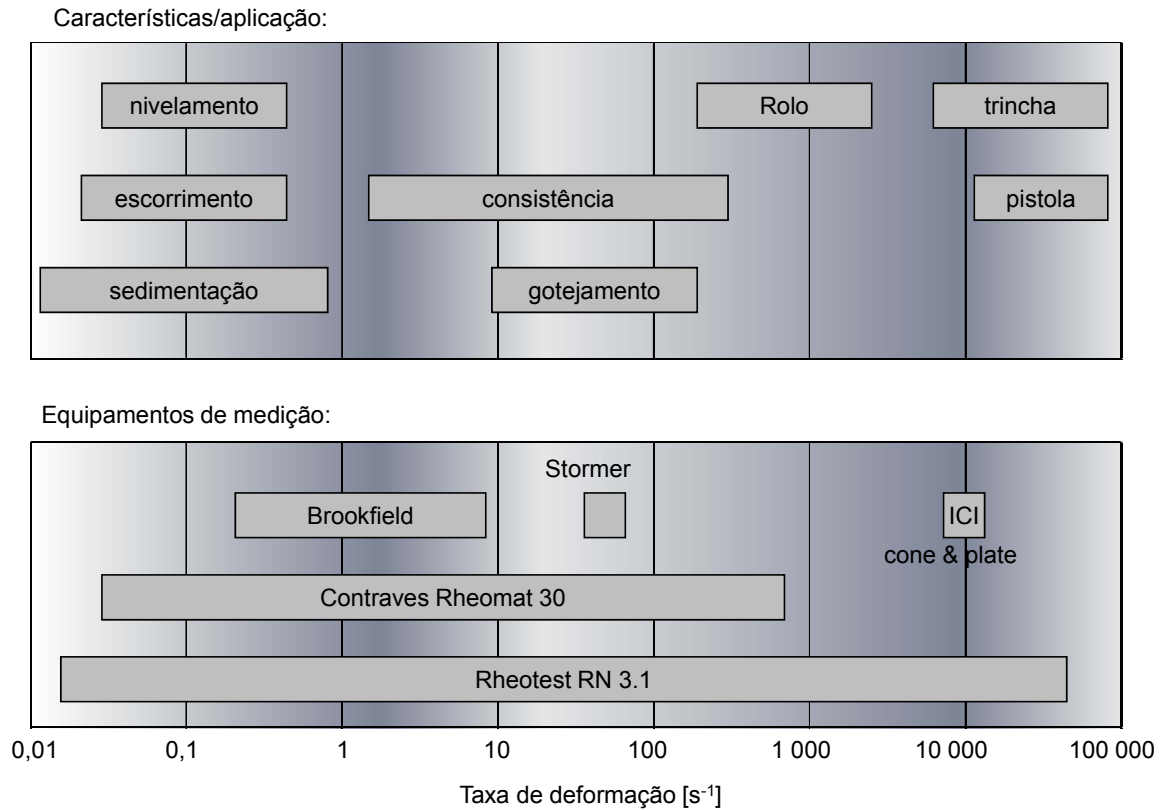


Figura 3.2 – Características reológicas de produtos formulados e sua correlação com tipo de viscosidade (adaptação de Koleske, 1995).

Não existindo valores ótimos padronizados para cada uma destas viscosidades, podem-se assinalar, por exemplo, tendências geográficas: em Portugal os valores típicos da viscosidade Stormer de um esmalte aquoso encontram-se entre 80 – 100 KU e na vizinha Espanha é muito vulgar encontrar revestimentos com viscosidades superiores a 110 KU. A caracterização dos esmaltes comerciais permitiu assim estabelecer valores referência para os três tipos de viscosidade e passíveis de serem comparados com os esmaltes preparados ao longo do trabalho.

3.2. Propriedades óticas

As propriedades óticas permitem a divisão das tintas de acordo com diferentes parâmetros. Por exemplo, em termos de brilho estas podem ser classificadas como brilhante, sem-brilhante, semi-mate e mate. Quando uma radiação incide num filme de tinta podem dar-se três fenómenos distintos: a sua reflexão (especular ou difusa que

determina o brilho), a sua absorção (determina a cor) e a sua transmissão (que determina a opacidade).

O brilho especular é uma característica muito importante nos revestimentos de elevado desempenho e dependente do tamanho médio de partícula da dispersão utilizada. Esta característica corresponde à intensidade de luz refletida (efeito especular) na superfície do revestimento e está diretamente relacionada com a homogeneidade do filme formado. Assim, quanto mais homogêneo for o filme, maior será a reflexão da luz e consequentemente maior o valor de brilho associado. A medição do brilho de um revestimento pode ser feita em 3 ângulos distintos da luz incidente (20° , 60° e 85° relativamente à perpendicular) consoante o seu tipo, sendo que nos esmaltes de alto brilho a sua medição é efetuada com os ângulos 20° e 60° . A seleção destes ângulos de incidência está diretamente relacionada com a exigência do referido parâmetro. Assim, quanto menor for o ângulo de incidência da luz, menor será a área de incidência cuja reflexão dependerá do nível de homogeneidade da superfície do filme. Se a superfície for realmente homogênea o valor de brilho será superior pois ocorre o fenómeno de espelho, isto é, toda a luz incidente será refletida.

Como se pode verificar na Figura 3.3, o nível de brilho especular com o ângulo de 20° é de uma forma geral ≥ 60 unidades de brilho (u.b.) exceto no caso do esmalte B, cujo valor é bastante baixo. Contudo, de acordo com a NP 4378:1999 todos os esmaltes são classificados como brilhantes, pois o critério é ≥ 60 u.b. a 60° .

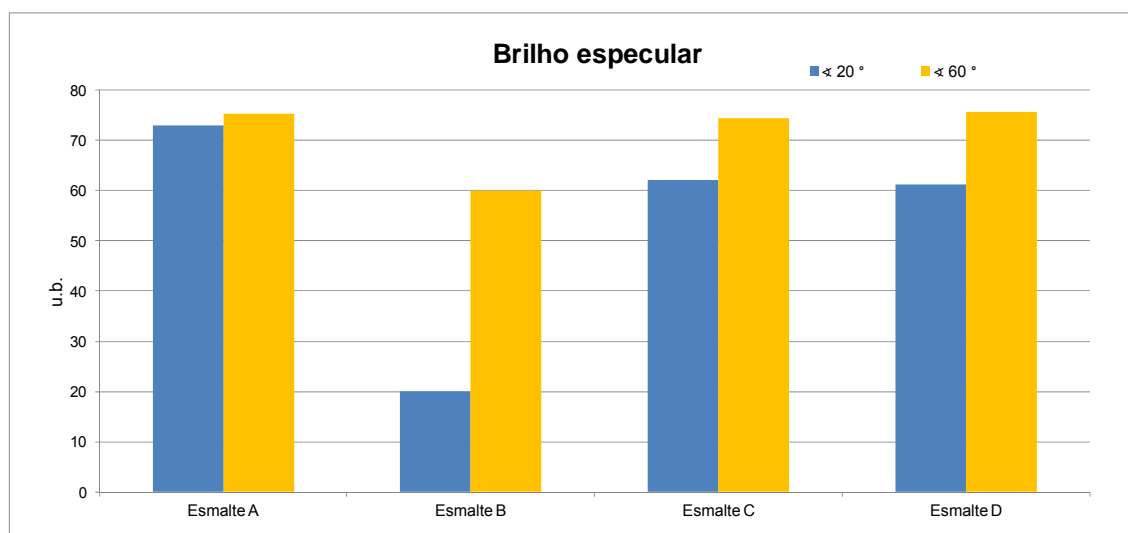


Figura 3.3 – Resultados de brilho especular dos esmaltes aquosos disponíveis no mercado.

A cor do revestimento pode ser definida através das coordenadas cromáticas a^* , b^* e L^* ou simplesmente pelo seu aspeto visual. A medição dos parâmetros L^* , a^* , b^* permite a uniformização da definição de cada cor. Assim e de acordo com o sistema

CIELab¹, L^* representa a luminosidade (que varia entre 100 para um branco perfeito e 0 para preto perfeito), a^* o eixo vermelho – verde (em que o valor $+a$ corresponde a uma tonalidade avermelhada e $-a$ uma tonalidade esverdeada) e b^* o eixo amarelo – azul (em que o valor $+b$ corresponde a uma tonalidade amarelada e $-b$ a uma tonalidade azulada) ver Figura 3.4.

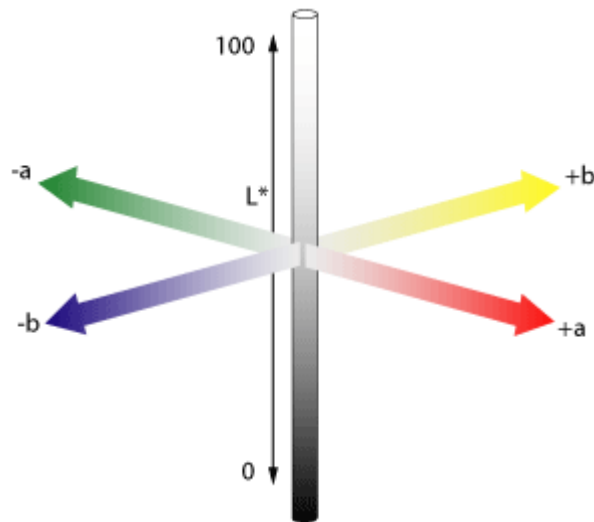


Figura 3.4 – Coordenadas do sistema CIELab (adaptação de *Specialchem*, 2013).

No presente caso analisaram-se esmaltes aquosos de cor branca pelo que os valores de a e b são próximos de zero. Quanto ao parâmetro L , tratando-se de esmaltes brancos, os valores obtidos são à volta de $97 \pm 0,2$ como seria de esperar.

3.3. Opacidade

O nível de opacidade dos revestimentos pode ser determinado através da medição da razão de contraste. De um modo geral, esta medição encontra-se diretamente relacionada com a espessura do filme seco, uma vez que um aumento da sua espessura pode corresponder a uma opacidade superior. Para tal, é aplicado um filme de revestimento com uma espessura húmida de $100 \mu\text{m}$ sobre uma carta de contraste e posterior secagem durante 24 horas em condições controladas (temperatura e humidade).

A obtenção de um filme opaco é conseguida através da introdução de corantes ou pigmentos que impedem a transmissão de luz do revestimento correspondente, como é o

¹ Sistema CIELab – Sistema estabelecido pela *Commission Internationale d'Éclairage* que representa a autoridade internacional no que diz respeito às definições de cor, iluminação e espaço de cor. Os eixos das cores permitem a sua representação gráfica e por isso podem assumir valores positivos ou negativos.

caso dos esmaltes aquosos e tintas de cor forte. Contrariamente, no caso de filmes transparentes, por exemplo os vernizes, toda a luz será transmitida e portanto o nível de opacidade resultante será muito baixo. Nos esmaltes analisados, como se tratam de produtos formulados com pigmentos brancos, os níveis de opacidade esperados devem ser elevados (valores entre 91 e 93%) e de facto, os resultados obtidos encontram-se nessa gama.

3.4. Resistência ao empilhamento e dureza

Relativamente às propriedades de superfície dos revestimentos de elevado desempenho, são de especial relevo a análise da resistência ao empilhamento, bem como, a sua resistência ao choque mecânico (que pode ser quantificada recorrendo à determinação da dureza do filme após secagem). Deste modo, foi efetuado o estudo da resistência ao empilhamento, ou seja, o nível de pegajosidade (quanto maior o valor de empilhamento maior será a sua pegajosidade). Esta característica é particularmente importante em revestimentos para madeiras, sobretudo para portas e aduelas de janelas podendo mesmo impedir a sua abertura. Do ponto de vista prático este teste consiste em submeter duas superfícies de revestimento em contato direto durante 1 ou 2 horas a um determinado valor de pressão (ver Figura 3.5). Posteriormente é avaliada a força necessária para destacar as superfícies uma da outra. Quanto maior for a força necessária, maior será o nível de pegajosidade e por isso menor a resistência ao empilhamento.

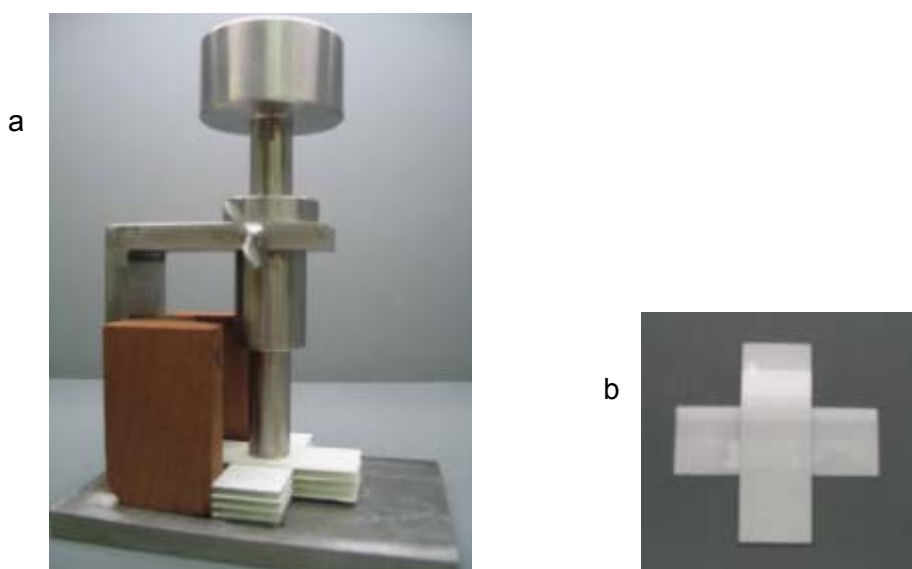


Figura 3.5 – Exemplicação do método de teste da resistência ao empilhamento: a) simulação de contato direto dos revestimentos sob pressão; b) provetes de revestimento em contacto.

Dos esmaltes caracterizados verifica-se que os esmaltes A e D são menos resistentes ao empilhamento, isto é, apresentam maior pegajosidade. Porém, os esmaltes B e C apresentam um valor muito baixo, mesmo quando se aumentou o tempo de contacto entre as superfícies de 1 hora para 2 horas e por essa razão não se apresentam resultados para 1 kg/1 h (ver Figura 3.6). De notar que quando são obtidos valores iguais a zero para o empilhamento após uma hora (barras azuis) o teste é realizado com o dobro do tempo (barras amarelas).

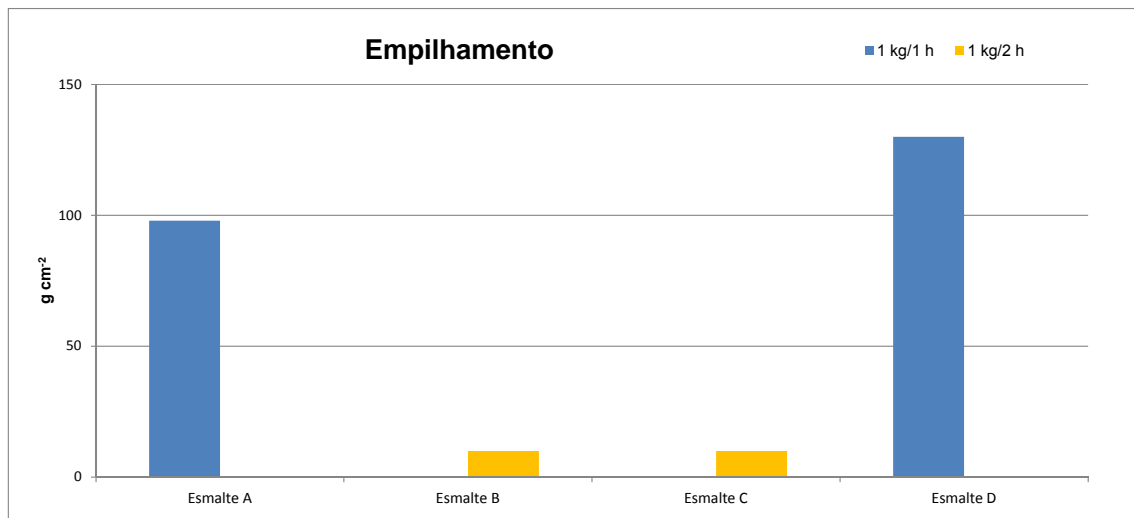


Figura 3.6 – Resultados de empilhamento dos esmaltes aquosos disponíveis no mercado.

Deste modo, relativamente à resistência ao empilhamento pode-se verificar que os esmaltes B e C apresentam um bom desempenho.

Como anteriormente referido, outra característica a considerar nos revestimentos de elevado desempenho é a sua dureza pois quanto mais elevada for, maior será a proteção que conferirá ao substrato em caso de choques mecânicos. Deste modo a referida determinação foi efetuada recorrendo ao método da dureza pendular de König que consiste na aplicação de uma força (sob a forma de pêndulo) sobre o filme seco do revestimento. O valor da dureza pendular é calculado pela multiplicação do número de oscilações do pêndulo por um fator numérico (que corresponde ao período de tempo de cada oscilação em segundos). Quanto maior o número de passagens do pêndulo sobre o filme, maior será a dureza do revestimento.

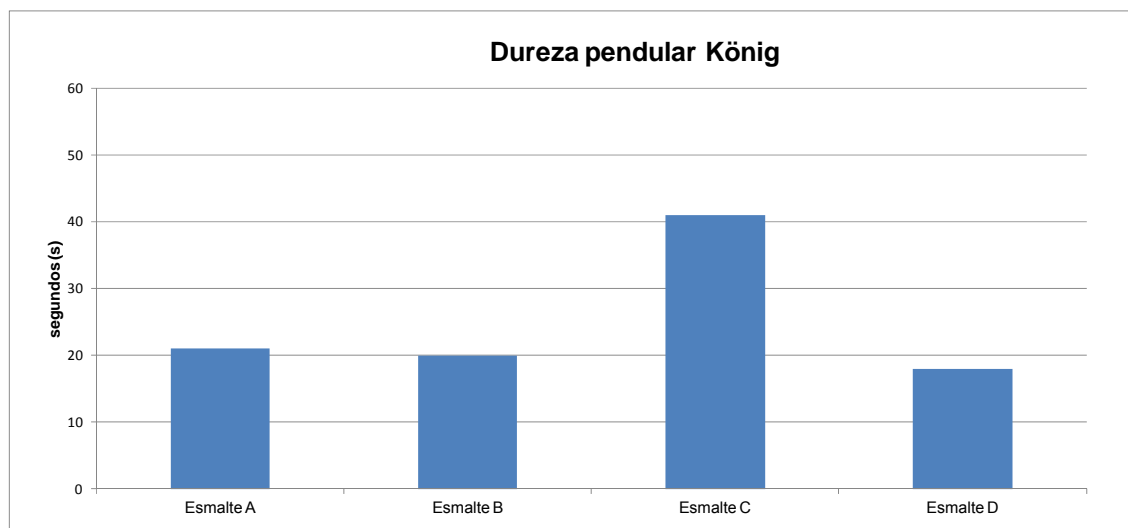


Figura 3.7 – Resultados de dureza pendular König (após 14 dias de secagem) dos esmaltes aquosos disponíveis no mercado.

Da análise da Figura 3.7 verifica-se que o esmalte C se destaca por possuir uma dureza substancialmente superior (após 14 dias de secagem dos respetivos filmes) quando comparado com a dos restantes esmaltes.

3.5. Aderência

É frequente pretender aplicar um revestimento sobre outro já existente, e por vezes, este já se encontra em elevado grau de deterioração. Assim, um revestimento de elevado desempenho deverá ser passível de ser aplicado sobre outros tipos de revestimentos com elevada aderência, isto é, sem ocorrência de empolamentos, que em casos extremos pode conduzir ao destacamento do mesmo. A avaliação do grau de aderência em condições húmidas é muito importante sobretudo em revestimentos aplicados em ambientes com elevado teor em humidade, nomeadamente casas-de-banho e cozinhas. O nível de aderência encontra-se diretamente relacionado com a composição química do esmalte pois a presença de componentes hidrofílicos aumentam a sua sensibilidade à água e como consequência podem ocorrer pontos de descontinuidade entre o revestimento e o substrato. De referir que o ligante é ele próprio constituído por elementos que potenciam esta fragilidade como é o caso dos emulsionantes, tal como é ilustrado esquematicamente da Figura 3.8. Estes proporcionam a retenção de moléculas de água na interface substrato/revestimento que, em casos extremos poderá conduzir à degradação total do revestimento, por exemplo através do empolamento do esmalte.

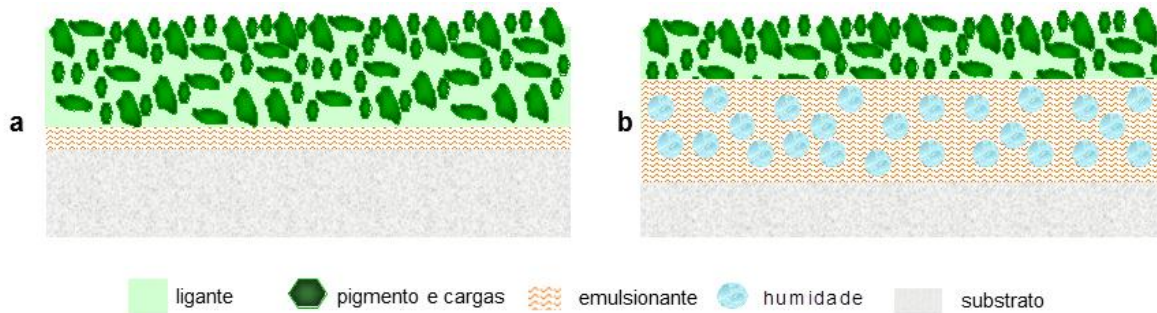


Figura 3.8 – Aplicação revestimento sobre substrato: a) em ambiente seco; b) em ambiente húmido.

O teste de aderência consiste na colagem de provetes (bolachas metálicas) com cola epoxídica sobre o filme seco de esmalte aquoso com a sua superfície limpa e seca (ensaio em seco) e após contacto com pano húmido (ensaio em húmido). De seguida é efetuado o destacamento dos provetes utilizando o aparelho de tração (ver Figura 3.9). Os resultados finais obtidos em N mm^{-2} correspondem à força necessária para romper a ligação revestimento/substrato.

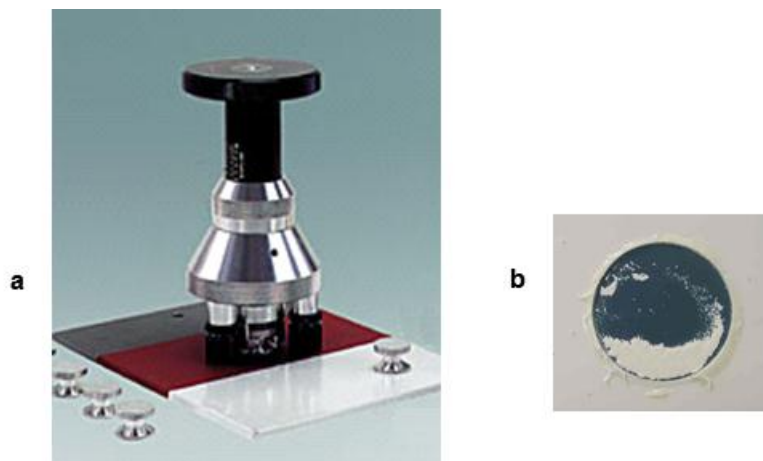


Figura 3.9 – a) Exemplificação de montagem para ensaio de tração de um revestimento e b) pormenor de um destacamento da ligação revestimento/substrato (vidro).

Para avaliar o comportamento dos esmaltes foram efetuados os testes de aderência em diferentes condições experimentais: em seco e húmido (ver Figuras 3.10 e 3.11). Nestes ensaios foram testados diferentes tipos de substratos: vidro, ferro galvanizado, azulejo vidrado, PVC e esmalte envelhecido uma vez que cada um destes apresenta diferentes forças coesivas e conseqüentemente diferentes interações com o esmalte aplicado.

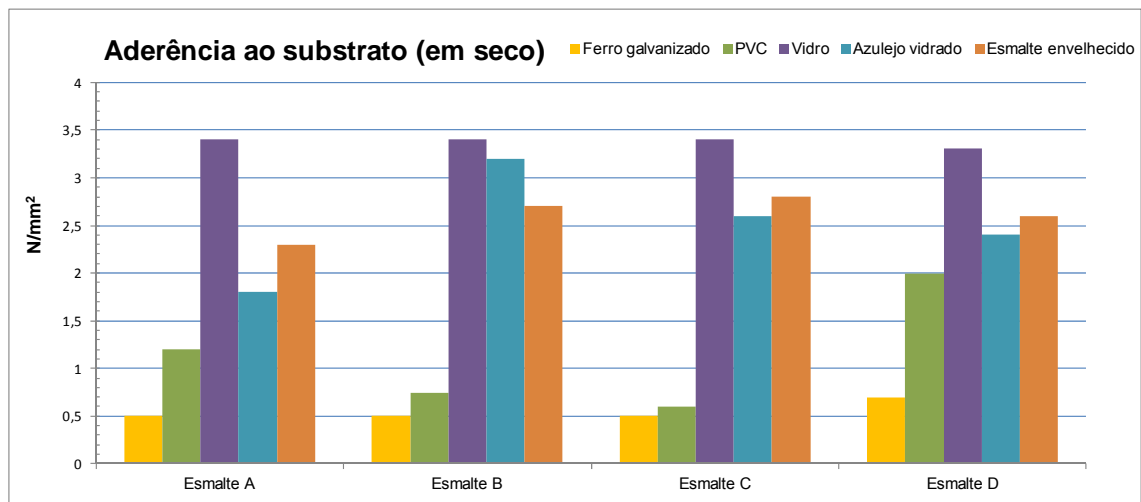


Figura 3.10 – Aderência ao substrato (em seco) dos esmaltes aquosos disponíveis no mercado.

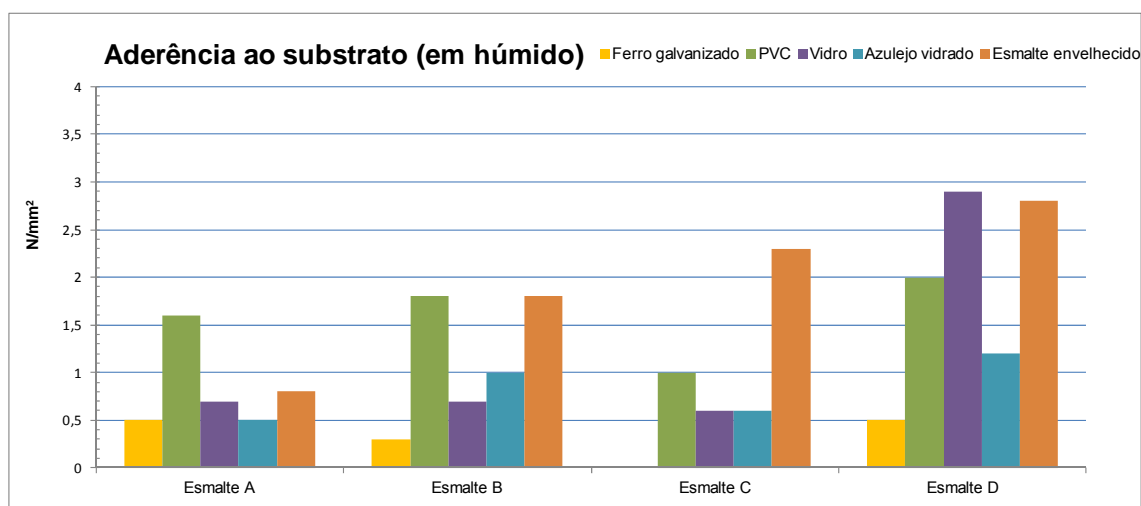


Figura 3.11 – Aderência ao substrato (em húmido) dos esmaltes aquosos disponíveis no mercado.

Da observação das Figuras 3.10 e 3.11 constata-se que a força necessária para descolar os provetes aplicados com o revestimento seco é superior ao caso de colagem em húmido. Tal facto justifica-se pelo enfraquecimento das ligações adesivas entre o substrato e o revestimento devido à humidade retida na interface substrato/revestimento. Analisando a Figura 3.11 verifica-se o esmalte D é o produto que apresenta melhor desempenho do ponto de vista de aderência ao substrato nas condições mais exigentes.

3.6. Resistência a agentes externos

Qualquer tinta revestindo uma superfície é a interface de contacto entre o material e um agente externo potencialmente agressor. Em tintas decorativas (para aplicação em locais domésticos) é comum avaliar a resistência química e a resistência à nódoa dos filmes. A resistência química tem por objetivo analisar o desempenho dos revestimentos

quando em contacto com agentes químicos agressivos, como é o caso do *white spirit*², xileno³, gasolina, gasóleo, acetona e etanol. A avaliação do nível de degradação do revestimento é efetuada de uma forma qualitativa e numa escala compreendida entre 0 e 5, em que a classificação de 0 corresponde a um valor ótimo e o valor de 5 a uma péssima resistência química. Uma característica que também foi analisada no presente teste foi a resistência dos filmes dos esmaltes à presença de água quente. Tal ensaio é de extrema importância pois conforme referido anteriormente, os produtos formulados possuem na sua composição constituintes com características hidrofílicas que enfraquecem a resistência dos esmaltes quando em contacto com água especialmente, se esta estiver quente aumentando assim a probabilidade de degradação do revestimento (ver Figura 3.12).

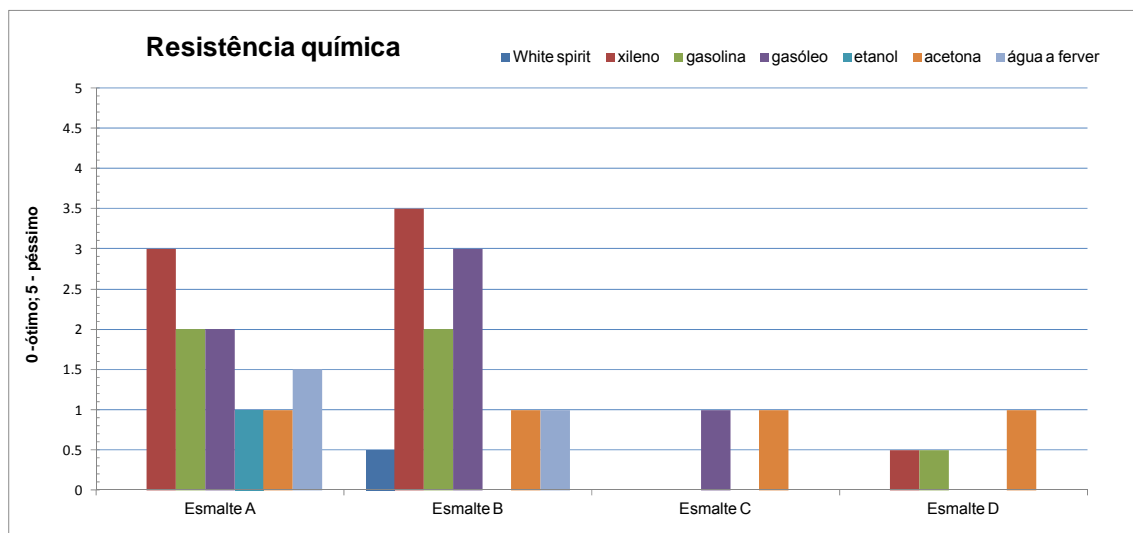


Figura 3.12 – Resultados de resistência química dos esmaltes aquosos disponíveis no mercado.

Da observação do Figura 3.12, verifica-se que, de uma forma geral, os esmaltes C e D apresentam resistência química superior à maioria dos agentes químicos testados quando comparados com os esmaltes A e B.

Por outro lado, tendo em conta a aplicação possível dos referidos produtos de mercado, em cozinhas, torna-se importante avaliar a sua resistência à nódoa quando em contacto com alimentos/bebidas presentes no dia-a-dia. Assim, aos esmaltes aquosos foram efetuados ensaios de resistência à nódoa, aos quais se submeteram o contacto

² *White spirit* – mistura de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, frequentemente usado no fabrico de resinas alquídicas e tintas de base solvente.

³ Xileno – nome comum dado a misturas de isómeros de dimetilbenzeno e usado como solvente no fabrico de resinas alquídicas e tintas de base solvente.

direto com maionese, mostarda, ketchup, sumo de laranja, café, vinho tinto e *Coca-Cola*. O teste consiste na avaliação do revestimento após contacto direto de alimentos/bebidas e respetiva remoção com um lenço de papel seco. Os resultados obtidos podem ser visualizados na Figura 3.13.

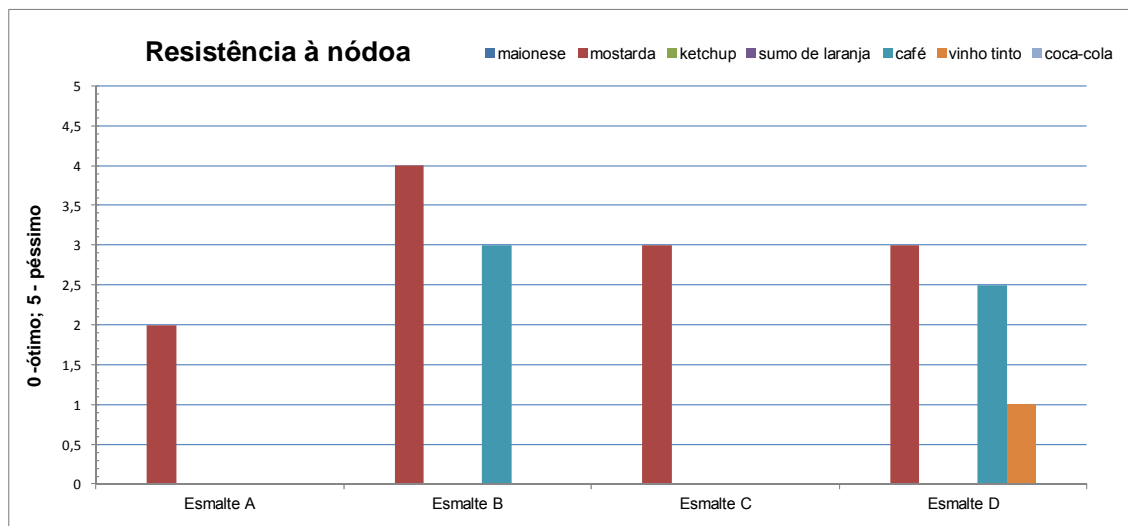


Figura 3.13 – Resultados de resistência à nódoa dos esmaltes aquosos disponíveis no mercado.

Da observação da Figura 3.13 pode-se concluir que, de uma forma geral, todos os esmaltes possuem uma boa resistência à nódoa, considerando a remoção dos alimentos/bebidas utilizando um lenço de papel seco. Este facto poderá estar relacionado com a formação de um filme plástico contínuo e fechado neste tipo de revestimentos de baixa CPV, ou seja uma elevada quantidade de polímero ligante.

No entanto, algumas nódoas são mais difíceis de remover, como é o caso da mostarda, o que está provavelmente relacionado com o ingrediente corante de açafrão presente na sua composição. Este ingrediente corante, sendo eletricamente neutro, não é facilmente removível pois não é afetado por mecanismos de repulsão entre cargas, desta forma, as nódoas provocadas por mostarda difundem-se pelo filme de tinta provocando o manchamento do mesmo [Jones, 2007]. A nódoa de café também apresenta alguma dificuldade de remoção, nomeadamente devido à sua forte pigmentação, no entanto é mais fácil de remover do que a mostarda, devido ao carácter ácido e solúvel em água de alguns dos seus componentes [Kissa, 1995].

Após a análise dos parâmetros mais significativos para um esmalte aquoso foi possível avaliar os níveis de desempenho dos produtos disponíveis comercialmente. De uma maneira geral verifica-se que estes produtos possuem boa aplicabilidade, avaliada qualitativamente pelo aspeto da aplicação e quantitativamente através do perfil reológico; elevados níveis de brilho (ângulo de 20 °, valores ≥ 60 u.b.) exceto o esmalte B;

dureza pendular média (ao fim de 14 dias de secagem) exceto no caso do esmalte C em que é realmente superior; boa resistência ao empilhamento após 2 horas de contato para os esmaltes B e C; boa resistência química (no caso dos esmaltes C e D); boa resistência à nódoa e uma aderência (ensaio mais exigente, isto é em húmido) aceitável nos diferentes tipos de substratos. Dos dados anteriormente resumidos pode-se concluir que a combinação de um excelente desempenho num único produto é extremamente difícil de obter, pelo que é objetivo deste trabalho desenvolver um látex que permita formular esmaltes de elevada qualidade, combinando o máximo de desempenho nos parâmetros-chave e simultaneamente respeitar a legislação em vigor.

**CAPÍTULO 4 – DESENVOLVIMENTO DE DISPERSÕES AQUOSAS
DE MORFOLOGIA HOMOGÉNEA E HETEROGÉNEA**

4.1. Dispersões aquosas de polímeros com monómeros funcionais	71
4.2. Dispersões aquosas com morfologia heterogénea	86
4.2.1. Estudo do efeito da sequência de adição dos monómeros	87
4.2.2. Estudo da proporção das fases poliméricas	91
4.2.3. Estudo do efeito da natureza dos emulsionantes	92
4.2.4. Estudo da seleção de monómero funcional.....	96
4.2.5. Estudo da localização do monómero funcional	98
4.2.6. Aplicação de metodologia Taguchi na otimização experimental	101
4.3. Modificação das dispersões aquosas de polímeros para propriedades especiais de aplicação	119

CAPÍTULO 4 – DESENVOLVIMENTO DE DISPERSÕES AQUOSAS DE MORFOLOGIA HOMOGÉNEA E HETEROGÉNEA

No capítulo anterior verificou-se que a combinação de um excelente desempenho num único produto é extremamente difícil de obter, pelo que é objetivo deste trabalho desenvolver um látex que permita formular esmaltes de elevada qualidade, combinando o máximo desempenho nos parâmetros-chave e simultaneamente respeitar a legislação em vigor. De modo a atingir tal objetivo foi efetuado um estudo em que se prepararam diferentes dispersões aquosas poliméricas que foram posteriormente testadas em esmaltes aquosos e avaliadas algumas das suas características, como por exemplo, o aspeto, a resistência química e à nódoa, as propriedades óticas e de superfície, entre outras. Assim, no presente capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos na preparação de dispersões aquosas poliméricas com morfologia homogénea e morfologia heterogénea e no estudo do impacto da funcionalização das mesmas.

4.1. Dispersões aquosas de polímeros com monómeros funcionais

Um dos objetivos do presente trabalho é a obtenção de polímeros que confirmem propriedades especiais aos revestimentos com eles formulados, nomeadamente no que concerne a baixos níveis de empilhamento. Uma forma de melhorar o nível de desempenho das dispersões aquosas poliméricas poderá residir na sua funcionalização. Assim, começou-se por sintetizar e comparar uma dispersão aquosa acrílica não funcionalizada (dispersão 1) com uma dispersão contendo um grupo funcional silano, o trimetoxi(vinil)silano – VTMS (adição de 0,5%, percentagem relativa à massa total da dispersão), designada por dispersão 2. As dispersões sintetizadas foram formuladas tendo como base os monómeros principais: o acrilato de butilo (ABu); e o metacrilato de metilo (MAM) na proporção 48% de ABu e 52% MAM. O sistema de estabilização é composto por um emulsionante aniónico do tipo sulfato e monómeros ácidos em quantidade inferior a 3% (percentagem relativa à massa dos monómeros principais). Os resultados obtidos das principais propriedades são apresentados na Tabela 4.1, sendo que estas características se encontram descritas no capítulo 8.

Tabela 4.1 – Caracterização das dispersões aquosas poliméricas 1 e 2.

Características	Dispersão 1	Dispersão 2
Resíduo sólido (%)	47,8	48,1
Viscosidade de Brookfield (mPa.s)	484	185
pH	8,6	7,7
Temperatura mínima de formação de filme (°C)	13	15
Tamanho médio de partícula (nm)/ σ_g	104/1,3	106/1,3
Filme*	1	1
Resíduo ao peneiro (%)	<0,02	<0,02
Resistência termomecânica (min/°C)	>30/45	>30/35

*1 – bom; 2 – razoável; 3 – mau.

De uma forma geral pode-se dizer que os produtos obtidos apresentam resultados satisfatórios uma vez que apresentam elevada taxa de conversão em polímero (resíduo sólido teórico = 47,8%), uma baixa tendência para a formação de grumos/coágulos (resíduo ao peneiro <0,02%) que pode ser confirmada pela boa qualidade/aspecto dos filmes formados pelas respectivas dispersões após evaporação do meio contínuo (água). Para estes resultados poderá contribuir o facto de se ter utilizado a técnica de sementeira, que, de acordo com o que já foi referido em 2.1.4, pode reduzir significativamente a formação de grumos [Chern e colaboradores, 1997]. A resistência termomecânica (RTM) superior a 30 minutos é também uma característica de extrema importância e sinónimo de uma boa estabilização das partículas poliméricas sintetizadas. Este teste (descrito em 8.2) avalia a estabilidade das dispersões à tensão de corte e simula a fase de dispersão do pigmento nos esmaltes aquosos e tintas. Relativamente aos valores de tamanho médio de partícula (TMP) pode-se considerar que os resultados obtidos são bons uma vez que para revestimentos de alto brilho são mais adequadas dispersões com tamanhos de partícula abaixo de 100 nm, de forma a obter-se uma superfície com o mínimo de rugosidade possível. Esta característica é relevante nas propriedades de filmificação, opacidade e penetração em substratos porosos. Os valores obtidos dentro do desejável para esta aplicação, indicam que a quantidade de emulsionante usada é adequada.

Em termos da distribuição dos tamanhos de partícula, vemos pelo desvio padrão (σ_g) que é relativamente estreita e que se mantém nos dois ensaios. Da observação da Tabela 4.1 verifica-se também que a temperatura mínima de formação de filme (TMFF)

se encontra acima do pretendido para preparar esmaltes com baixo teor em COV. De notar que se consideram apropriados, produtos com valores de TMFF inferiores a 5 °C.

De modo a tentar estudar um pouco melhor as duas dispersões aquosas poliméricas, procedeu-se à sua caracterização também por FTIR – ATR e ^1H – NMR. Assim, as dispersões 1 e 2 foram liofilizadas originando um pó granuloso de cor branca (ver Figuras 4.1a e 4.2a). De seguida foi efetuada a análise por FTIR – ATR e os espectros obtidos são apresentados de seguida (ver Figuras 4.1b e 4.2b).

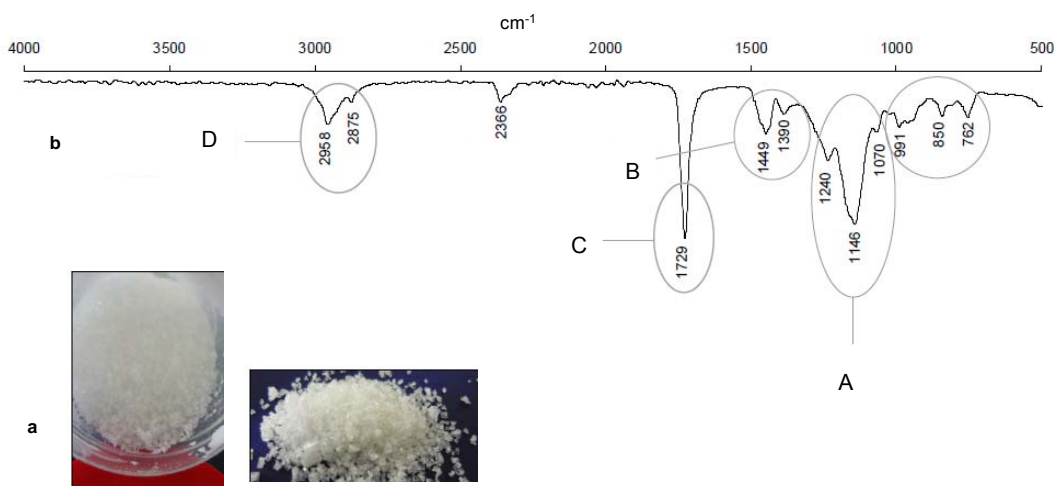


Figura 4.1 – a) Aspeto da amostra após liofilização; b) espectro de FTIR – ATR da dispersão 1.

O espectro de FTIR – ATR da dispersão 1 apresenta as seguintes bandas: zona A: vibrações de deformação axial de C–O–C (1070 – 1240 cm^{-1}); zona B: vibrações de deformação angular de C–H dos grupos CH_3 (1390 – 1449 cm^{-1}); zona C: vibração de deformação axial das ligações C=O (1729 cm^{-1}) e a zona D: vibrações de deformação axial das ligações C–H de grupos CH_2 e CH_3 (2875 – 2858 cm^{-1}). De uma maneira geral pode-se dizer que a presença das vibrações de C=O identifica o grupo característico dos dois monómeros e a ausência de vibrações relativas às ligações C=C do acrilato de butilo e do metacrilato de metilo a 1640 cm^{-1} confirma a sua polimerização [Chen e colaboradores, 2006].

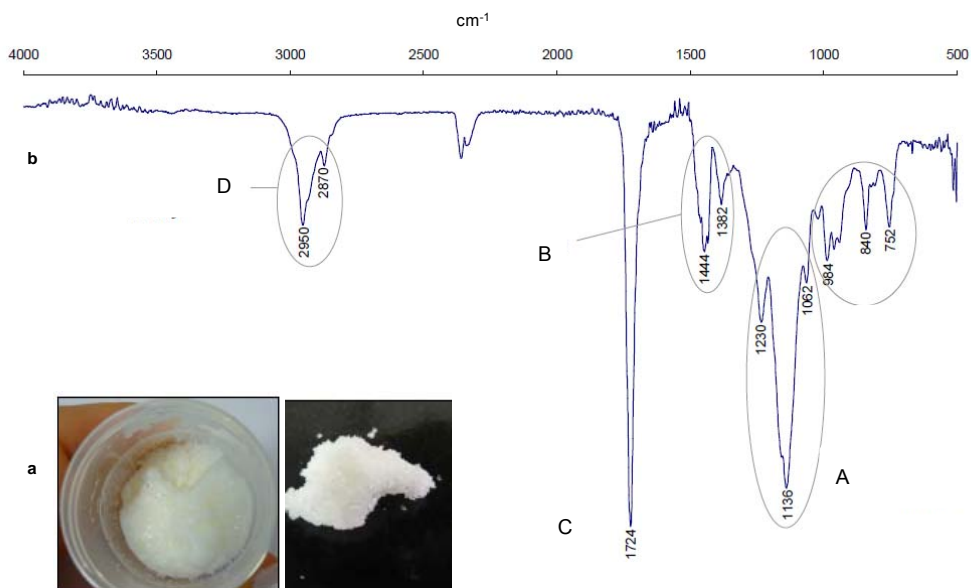


Figura 4.2 – a) Aspeto da amostra após liofilização; b) espectro de FTIR – ATR da dispersão 2.

Comparando os espectros apresentados nas Figuras 4.1 e 4.2 não se verificam diferenças significativas entre as dispersões 1 e 2 do ponto de vista químico não sendo assim possível detetar a introdução do grupo funcional silano na dispersão 2 (seria de esperar o aparecimento das bandas a $1100 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ e $1260 \text{ cm}^{-1}/800 \text{ cm}^{-1}$ típicas das ligações Si–O–Si e Si–CH₃ respetivamente) [Guo e colaboradores, 2006]. Relativamente à caracterização por NMR de protão (ver Figura 4.3) foram identificados os principais picos atribuídos ao MAM e ao ABu de acordo com a bibliografia [Aerdtts e colaboradores, 1994]: (solvente: CDCl₃; padrão: TMS) (δ em ppm): **MAM**: 1 (3H, C=C–CH₃); 3,6 (3H, OCH₃); **ABu**: 1 (3H, CH₃ da cadeia butilo); 1,4 (2H, CH₂ em posição α em relação ao CH₃ da cadeia butilo); 1,6 (2H, CH₂ em posição β em relação ao CH₃ da cadeia butilo); 4,0 (2H, CH₂ em posição γ em relação ao CH₃ da cadeia butilo). Além disso pode-se calcular a composição final do copolímero, comparando-a com a composição de monómeros alimentados ao reator. Selecionando a área do pico a 3,6 ppm atribuída aos três prótons do CH₃ do metacrilato de metilo e a área do pico a 4,0 ppm atribuído aos dois prótons do CH₂ do acrilato de butilo [Zheng e colaboradores, 2008; Wang e colaboradores, 2012], pode determinar-se a composição molar dos monómeros principais:

$$\text{acrilato de butilo (\%)} = \frac{0,5}{0,5 + 0,679} = 42\% \quad (\text{equação 4.1})$$

$$\text{metacrilato de metilo (\%)} = \frac{0,679}{0,5 + 0,679} = 58\% \quad (\text{equação 4.2})$$

Tendo em conta que a composição mássica usada na alimentação do reator foi 48% de acrilato de butilo e 52% de metacrilato de metilo, e que estas correspondem a uma composição molar de 42% de acrilato de butilo e 58% de metacrilato de metilo, é possível confirmar a polimerização completa dos dois monómeros.

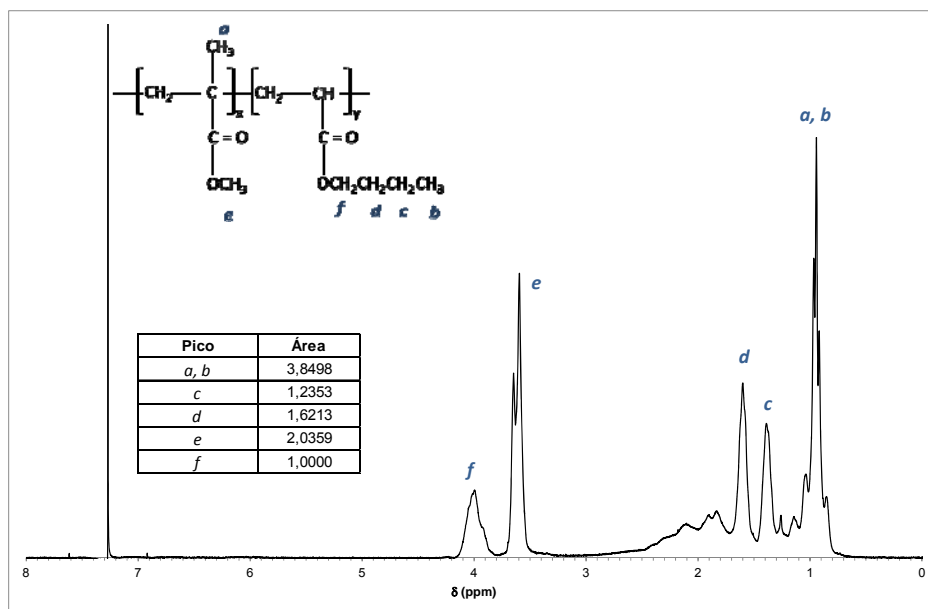


Figura 4.3 – Espectro de ^1H – NMR da dispersão 1.

Da análise do espectro de ^1H – NMR obtido para a dispersão 2 (ver Figura 4.4) uma vez que as áreas dos picos a 3,6 e 4,0 são muito semelhantes às obtidas para a dispersão 1, conclui-se que a composição será a mesma.

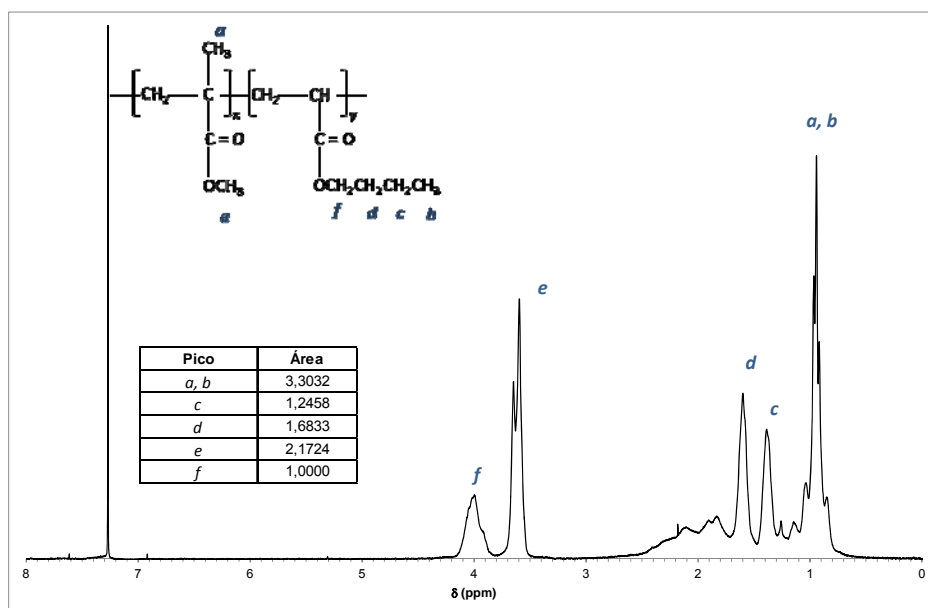


Figura 4.4 – Espectro de ^1H – NMR da dispersão 2.

Comparando os espectros de ^1H – NMR das dispersões 1 e 2 podemos verificar que não existem diferenças significativas entre a dispersão não funcionalizada *versus* a dispersão funcionalizada com 1% de VTMS. A presença de silício poderia ser efetivamente determinada através de técnicas como a ressonância magnética nuclear do silício (^{29}Si – NMR), espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP – AES), ou espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX), o que não foi efetuado, uma vez que não se trata de uma alteração fundamental do polímero no âmbito deste trabalho.

A copolimerização radicalar, como é o presente caso, gera polímeros completamente amorfos, sendo por isso a temperatura de transição vítrea (T_g) uma característica de maior relevância para o seu desempenho. Abaixo da T_g , o polímero diz-se num estado vítreo e, portanto, quebradiço e acima da T_g o polímero torna-se elastomérico, podendo filmificar. Assim, em polímeros para tintas é necessário ajustar a composição monomérica de forma a obter-se uma T_g adequada. A temperatura de transição vítrea de copolímeros pode ser estimada de uma forma empírica tendo em conta a equação de Fox (ver equação 4.3):

$$\frac{1}{T_g} = \frac{n_1}{T_{g1}} + \frac{n_2}{T_{g2}} + \frac{n_3}{T_{g3}} + \dots \quad (\text{equação 4.3})$$

em que n_1, n_2, \dots representam a fração dos monómeros 1, 2, ... (sendo que $n_1+n_2+\dots = 1$) e T_{g1}, T_{g2}, \dots as temperaturas de transição vítrea (em Kelvin) dos homopolímeros correspondentes aos monómeros 1, 2, etc. [Cowie e Arrighi, 2008].

A determinação da T_g pode ser efetuada recorrendo à calorimetria diferencial de varrimento (DSC), na qual o polímero é submetido a um aumento de temperatura gradual sendo medidas as alterações no fluxo de calor que ocorrem. A temperatura à qual se observa metade da variação da evolução da capacidade calorífica corresponde à T_g do polímero. Deste modo, determinou-se por DSC o valor da temperatura de transição vítrea das dispersões sintetizadas – ver Figuras 4.5 e 4.6.

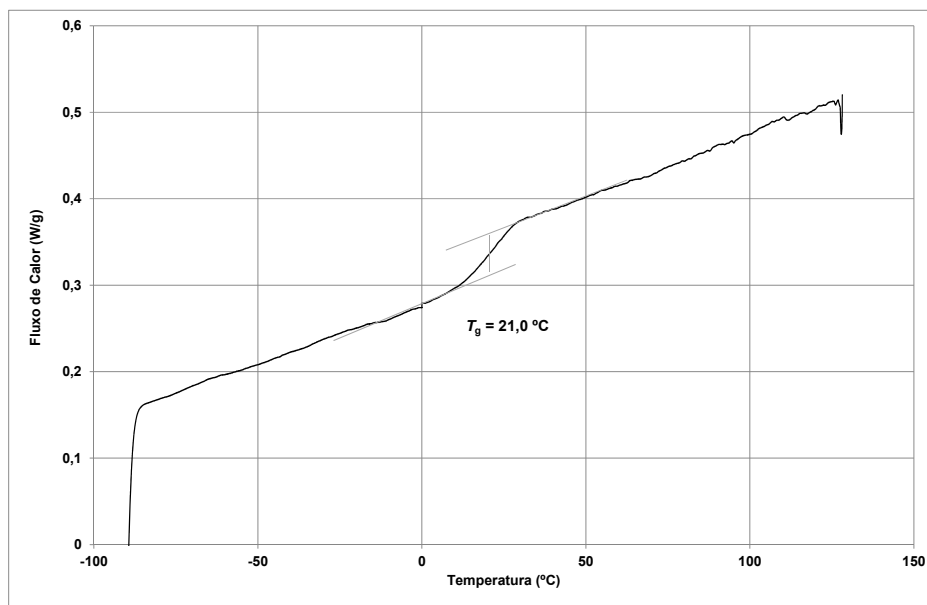


Figura 4.5 – Termograma da dispersão 1.

Da comparação entre o valor teórico obtido pela equação de Fox que é aproximadamente de 7 °C e o valor experimental obtido ($T_g = 21\text{ °C}$, ver Figura 4.5) verifica-se uma grande discrepância entre os mesmos no caso da dispersão 1. Uma possível explicação poderá residir na distribuição dos monómeros ao longo das cadeias poliméricas, que está relacionada com as respectivas reatividades relativas. De acordo com a bibliografia, o acrilato de butilo ($r = 0,37$) é menos reativo que o metacrilato de metilo ($r = 1,80$) o que pode conduzir a um polímero mais rico no monómero mais rígido. Note-se que nas formulações são também utilizadas pequenas quantidades de co-monómeros estabilizadores tais como o ácido metacrílico e ácido acrílico que poderão contribuir para o aumento da T_g . Por outro lado, existe a possibilidade de ocorrência de interações secundárias (como por exemplo, reações de *grafting*) entre as partículas poliméricas, que não são previstas pela equação de Fox e que podem promover diferenças significativas na determinação do valor da T_g real do polímero [Elizalde e colaboradores, 2004]. Tendo em conta a verificação da composição do copolímero por NMR atrás discutida será de admitir que a discrepância entre os valores de T_g poderá dever-se à ocorrência de reações de *grafting*.

No caso da dispersão 2, a análise por DSC permite novamente verificar uma grande diferença entre o valor teórico e o obtido experimentalmente (ver Figura 4.6). De notar que em ambos os casos as diferenças de resultados apresentam a tendência para valores mais elevados cerca de 13 °C acima do valor calculado pela equação de Fox. Por outro lado, pode-se constatar que não se verificam diferenças significativas na T_g devido à introdução do monómero funcional VTMS.

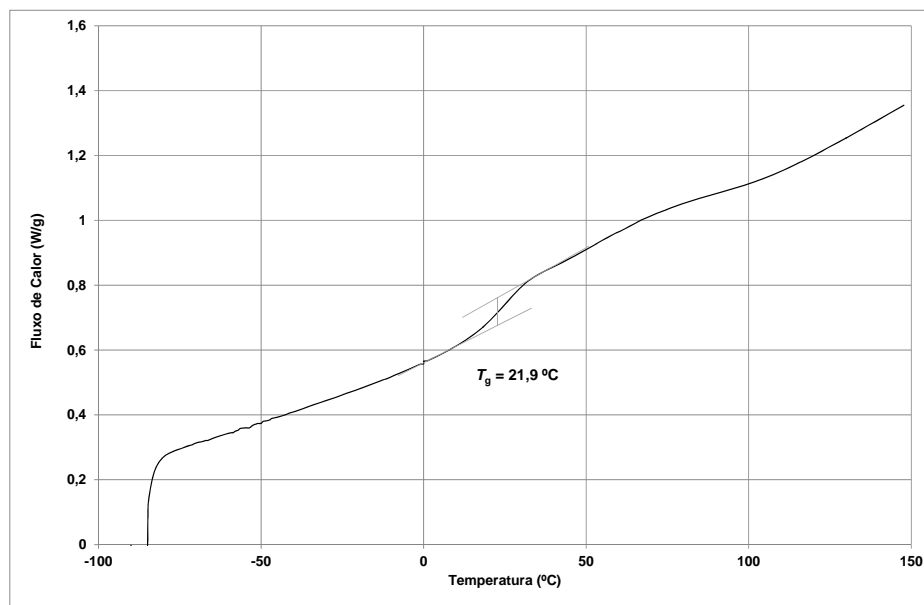


Figura 4.6 – Termograma da dispersão 2.

Na Tabela 4.1 apresentaram-se os resultados relativos aos tamanhos médios de partícula obtidos para as dispersões 1 e 2, determinados por DLS. De forma a complementar esta caracterização, obtiveram-se imagens por microscopia de varrimento eletrônico em modo de transmissão (STEM). Esta técnica permite a análise de polímeros através do varrimento da superfície da amostra por intermédio de um feixe fino de elétrons. Neste processo irá ocorrer a difração de elétrons que serão detetados por detetores específicos formando uma imagem [Cowie e Arrighi, 2008]. Os resultados ilustrados na Figura 4.7 mostram alguma agregação (possivelmente devido à insuficiente diluição da amostra). No caso da dispersão 2 pode-se observar partículas individuais com valores de TMP inferiores a 200 nm. Porém, no caso da dispersão 1 não é possível identificar o contorno das partículas.

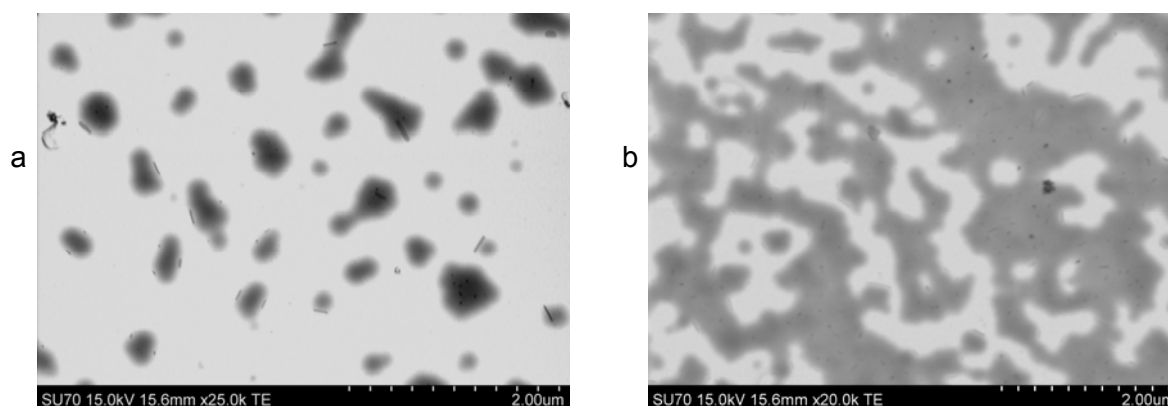


Figura 4.7 – Imagens de STEM: a) dispersão 1 e b) dispersão 2.

De forma avaliar se a pequena quantidade de VTMS provoca alterações na superfície dos filmes de polímero, determinou-se o ângulo de contacto (pelo método da gota pendente) entre o líquido (água) e o sólido (filme) de polímero resultante das dispersões sem e com VTMS (dispersão 1 e 2 respetivamente). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Valores de ângulo de contacto dos filmes das dispersões aquosas 1 e 2.

Dispersão	Ângulo de contacto θ (°) (água – polímero)
Dispersão 1	32
Dispersão 2	45

O aumento do valor do ângulo de contacto (de $\theta = 32^\circ$ para $\theta = 45^\circ$) representa um aumento das forças coesivas comparativamente às forças adesivas, o que significa que a água tende a interagir mais consigo própria do que com a superfície formada pelo filme de polímero seco. Assim, verifica-se que a superfície do filme da dispersão 2 (com VTMS) é mais hidrofóbica do que a superfície do filme da dispersão 1, uma vez que o ângulo de contacto é superior [Kong e Ruckenstein, 1999].

Esta alteração do ângulo de contacto pode ser devida à diferente composição química da superfície e/ou diferente rugosidade da mesma. Assim, procedeu-se à análise dos filmes dos polímeros através de microscopia de força atómica (AFM). Esta técnica consistiu no varrimento superficial em modo de não contato com uma sonda de silicone que determina as propriedades locais através da determinação das forças repulsivas e atrativas da superfície do polímero [Cowie e Arrighi, 2008]. Os resultados da análise de AFM às dispersões 1 e 2 podem ser visualizados nas Figuras 4.8 e 4.9.

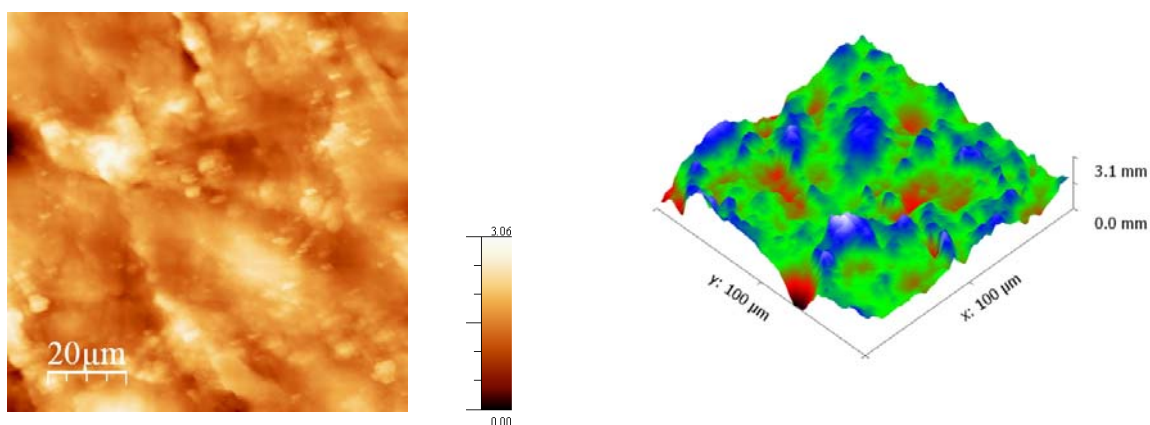


Figura 4.8 – Imagem de AFM da dispersão 1.

De acordo com a bibliografia, é de esperar alterações nos valores das medidas de rugosidade (*Root-Mean-Square* – *RMS Roughness*) entre dispersões com e sem grupos funcionais silano [Wang e colaboradores, 2010]. De facto, os resultados experimentais indicam que a dispersão 1 apresenta um valor inferior (*RMS Roughness* = 0,3484) comparativamente com a dispersão 2 (*RMS Roughness* = 0,3639), no entanto esta diferença não é significativa. Assim, as diferenças de ângulo de contacto observadas serão devidas à presença na superfície do VTMS polimerizado.

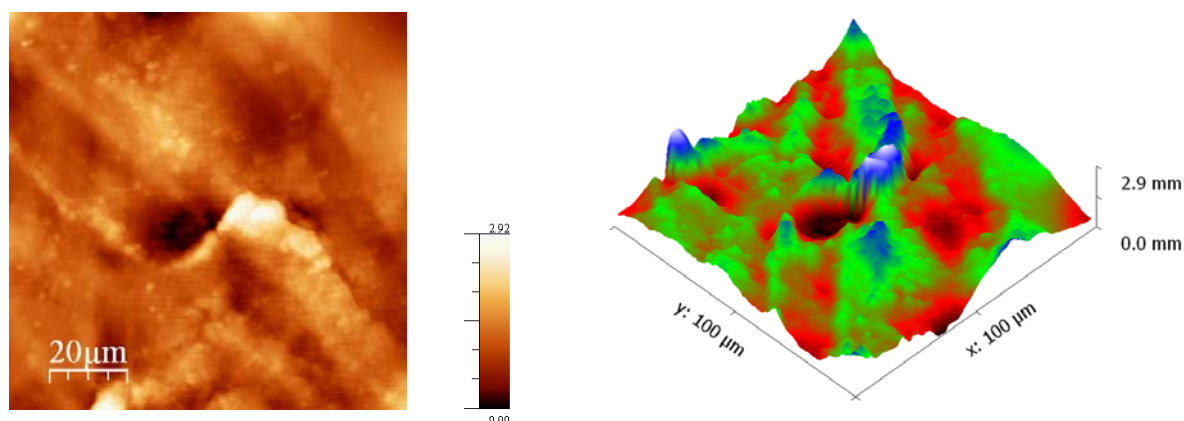


Figura 4.9 – Imagem de AFM da dispersão 2.

De modo a avaliar possíveis implicações relativamente ao desempenho destes polímeros devido à funcionalização através da introdução do monómero VTMS, foram preparados os respetivos esmaltes aquosos de acordo com a formulação e o método de fabrico em vigor na Resiquímica. Os resultados obtidos encontram-se resumidos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Caracterização dos esmaltes aquosos preparados utilizando as dispersões 1 e 2.

Características	Esmalte Aquoso 1	Esmalte Aquoso 2
Brilho especular (u.b.)		
↘20°	46,7	46,0
↘60°	76,6	76,1
Dureza pendular de König (s; 14 dias)	39	35
Empilhamento (g cm ⁻²)		
1 kg/1 h	300	288

Da análise dos esmaltes aquosos obtidos com as dispersões 1 e 2 foram apenas selecionados para discussão os parâmetros brilho especular, dureza pendular de König e

resistência ao empilhamento, de modo a comparar com os resultados obtidos com os esmaltes de mercado.

De uma forma geral verifica-se que os níveis de brilho obtidos a 20 ° são próximos de 46 u.b. e relativamente baixos comparativamente aos pré-requisitos estabelecidos através da caracterização dos produtos existentes no mercado (≥ 60 u.b.) discutida no capítulo 3. Relativamente à dureza do filme, os produtos formulados com as dispersões sintetizadas apresentam melhores resultados quando comparados com a maioria dos produtos de mercado (exceto no caso do esmalte C). O nível de empilhamento dos filmes pode ser avaliado analisando a resistência ao empilhamento dos revestimentos que em ambos os casos quer utilizando a dispersão 1 como a 2, é insuficiente uma vez que, o pré-requisito inicial consiste em ser destacável à mão após 2 horas de contato, o que não se verifica. Devido ao facto dos valores obtidos serem demasiado elevados, o teste apenas foi efetuado sujeitando os revestimentos a 1 hora de contacto.

No teste da aderência dos revestimentos produzidos com as dispersões 1 e 2 é possível verificar o efeito da funcionalização da dispersão 2 uma vez que esta apresenta melhores resultados quando comparada com a dispersão polimérica não funcionalizada (ver Figura 4.10 e 4.11).

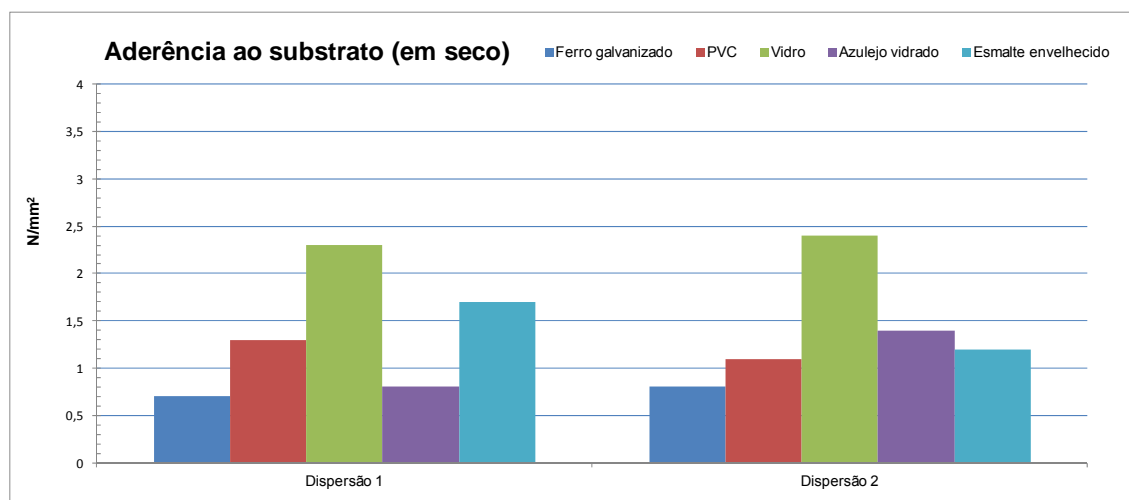


Figura 4.10 – Resultados de aderência (em seco) dos esmaltes produzidos com as dispersões 1 e 2.

De notar que tal efeito não é acentuado quando se efetua o teste em seco (ver Figura 4.10), contudo quando se analisa os resultados obtidos no teste em húmido verifica-se a ação de promotor de aderência do trimetoxi(vinil)silano (ver Figura 4.11).

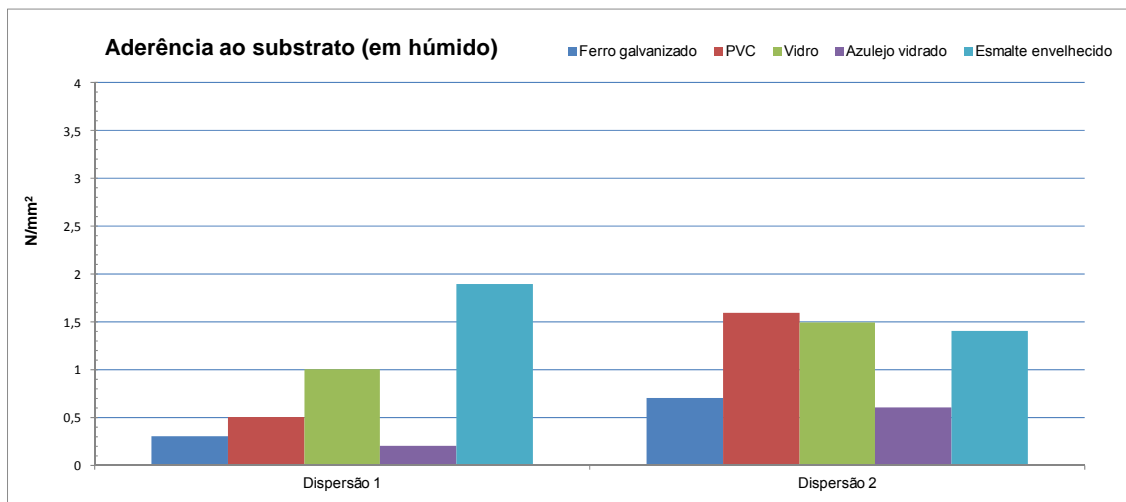


Figura 4.11 – Resultados de aderência (em húmido) dos esmaltes produzidos com as dispersões 1 e 2.

O grupo silano poderá promover esta melhoria na dispersão 2 através do estabelecimento de interações com o substrato. Pode-se dizer que na presença de humidade ocorre a hidrólise dos grupos SiOCH_3 originando metanol e RSiOH . Os grupos silanol ficam assim disponíveis para reagir entre si e com outros grupos funcionais existentes quer no polímero quer nas superfícies em que é aplicado promovendo a aderência ao mesmo (ver Figura 4.12).

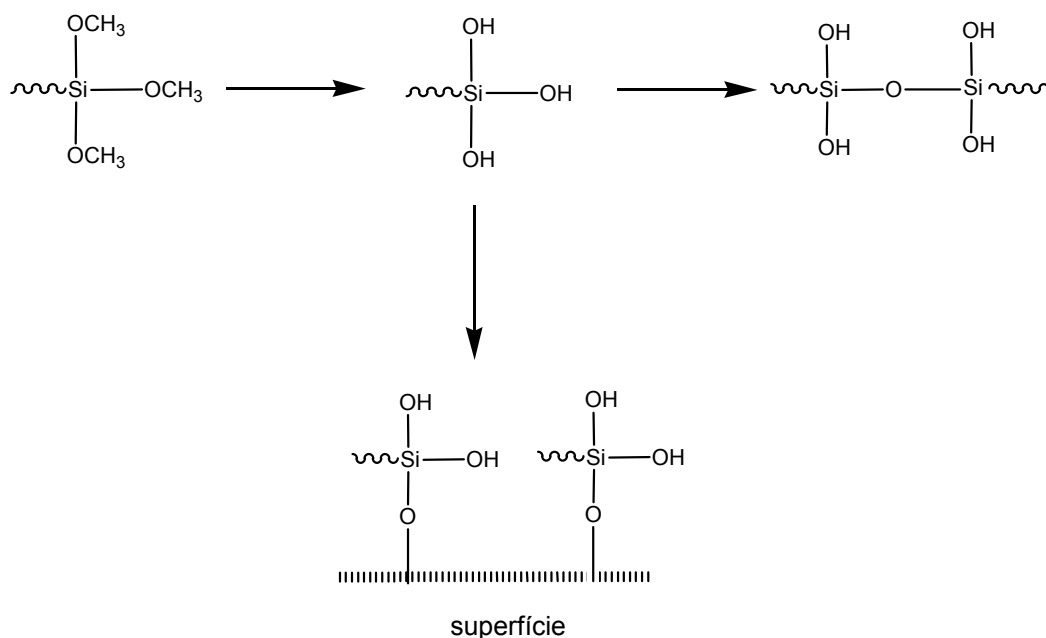


Figura 4.12 – Modo de atuação possível do promotor de aderência trimetoxi(vinil)silano (adaptação de Kutschera, 2009).

A resistência à nódoa dos revestimentos na presença de alimentos/bebidas foi avaliada através da análise da sua superfície após contato com estes agentes e sua

remoção com um lenço de papel seco. Verifica-se que as dispersões 1 e 2 apresentam um desempenho inferior quando comparadas com os produtos existentes no mercado (ver Figura 4.13 versus Figura 3.13).

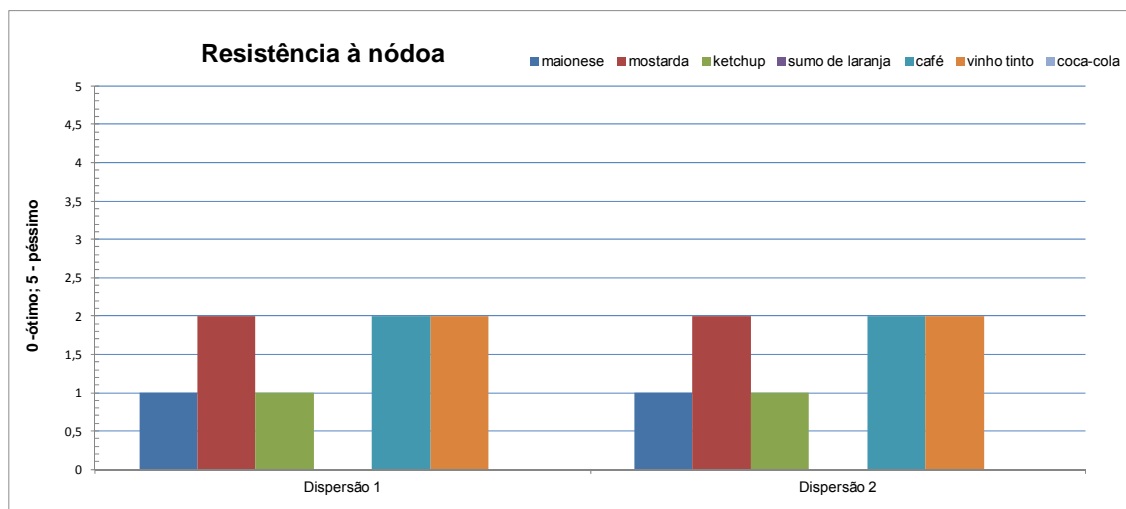


Figura 4.13 – Resultados de resistência à nódoa dos esmaltes produzidos com as dispersões 1 e 2.

Por outro lado, comparando o desempenho das duas dispersões entre si, aparentemente a introdução de trimetoxi(vinil)silano não aumenta a resistência à nódoa do revestimento fabricado.

Genericamente pode-se dizer que a resistência ao empilhamento não melhorou significativamente com a introdução do VTMS e quando comparados com os produtos comerciais B e C os valores obtidos com as dispersões 1 e 2 são pouco satisfatórios pelo que esta característica deverá ser otimizada. Uma possível estratégia é a introdução de outros monómeros funcionais, que promovam o aumento do peso molecular do polímero e a sua densidade de estrutura tridimensional, através da adição de monómeros reticulantes. O efeito desses monómeros funcionais sobre a resistência ao empilhamento poderá depender da natureza química do monómero funcional, da sua quantidade e, no caso de emulsões de morfologia heterógena, da fase em que está localizado. Por outro lado, um efeito secundário indesejado poderá ser a formação de grumos durante a polimerização, devido a um excessivo aumento de reações de reticulação.

Deste modo, foi efetuado um estudo preliminar utilizando monómeros reticulantes contendo tipos distintos de grupos funcionais. Estes foram utilizados na mesma quantidade, de forma a identificar o impacto na estabilidade das emulsões, ficando o estudo da sua quantidade e localização para o ponto 4.2, em termos de efeito sobre a resistência ao empilhamento. Assim, foram selecionados três monómeros distintos: A (metacrilato de 2-(dimetilamino)etilo, DMAEMA); B (metacrilato de glicidilo, GMA);

C (metacrilato de acetoacetoxietilo; AAEM) que correspondem à introdução das funções amina, epóxido, acetoacetoxilo nos látexes, respetivamente. Os resultados obtidos nas sínteses são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Caracterização das dispersões aquosas poliméricas funcionais com morfologia homogênea.

CARACTERÍSTICAS	PRODUTO			
	Dispersão 1	Dispersão 3	Dispersão 4	Dispersão 5
Resíduo sólido (%)	47,8	48,0	47,6	46,8
Viscosidade Brookfield (mPa.s)	484	49	119	750
pH	8,6	8,0	8,3	8,5
Temperatura mínima de formação de filme (°C)	13	15	15	14
Tamanho médio de partícula (nm)/ σ_g	104/1,3	176/1,4	104/1,3	102/1,3
Filme*	1	3	1-2	1
Resíduo ao peneiro (%)	<0,02	0,60	0,05	<0,02
Resistência termomecânica (min/°C)	>30/45	>30/40	>30/35	>30/43
Observações	Referência	1% monómero A (DMAEMA)	1% monómero B (GMA)	1% monómero C (AAEM)

* 1 - bom; 2 - razoável; 3 – mau.

Da análise da Tabela 4.4 verifica-se que a introdução de 1% de DMAEMA – dispersão 3 (% relativa aos monómeros principais) aumentou significativamente o resíduo ao peneiro, bem como o TMP comparativamente com a dispersão 1 (sem monómero funcional). Desta forma, a possível causa para tais resultados poderá estar diretamente relacionada com a introdução deste monómero funcional em particular. De facto, o grupo funcional amina deste monómero pode, em ambiente aquoso, ser protonado, o que lhe confere carga positiva. Esta carga positiva contrasta com a estabilização genericamente aniónica (ácido acrílico e metacrílico e emulsionantes do tipo sulfato) da dispersão, fomentando alguma aglomeração de partículas e portanto a formação de grumos.

Por outro lado, a introdução do monómero metacrilato de glicidilo conduz também à obtenção de bastantes grumos nos látexes sintetizados pois a dispersão 4 apresenta um resíduo ao peneiro elevado. Devido à sua estrutura, o GMA é conhecido pela sua

ação reticulante através da abertura do anel epóxido originando grupos OH que serão responsáveis por estabelecer ligações de reticulação com outras partículas poliméricas.

Os resultados mais promissores foram obtidos quando se utilizou o metacrilato de acetoacetoxietilo (AAEM) que deu origem à dispersão 5, com um valor de TMP relativamente baixo (102 nm) e um resíduo ao peneiro dentro das especificações previamente estabelecidas (<0,02%). De acordo com a bibliografia, o referido monómero desenvolve ligações de reticulação quando na presença de aminas (ver Figura 4.14) e aldeídos [Esser e colaboradores, 1999]. Trata-se de um sistema bastante atrativo pois permite a polimerização do produto sem alteração das suas características. De referir que as aminas são geralmente adicionadas à dispersão antes da preparação do esmalte ou podem fazer parte da formulação do revestimento.

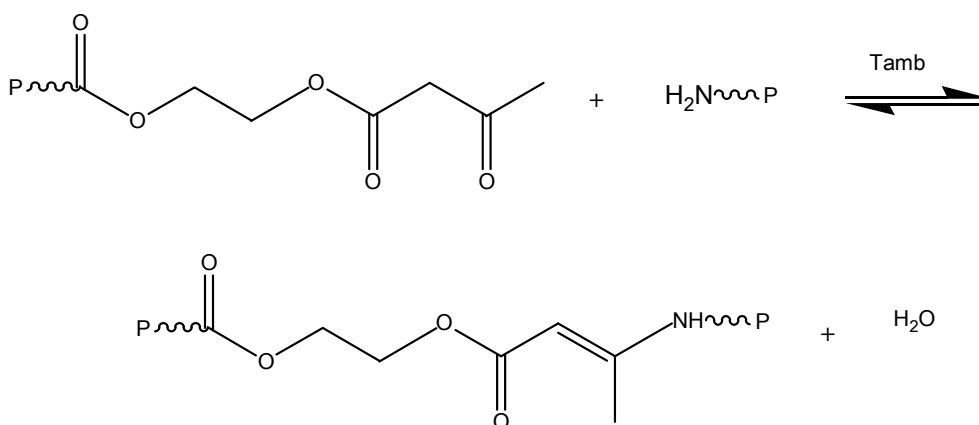


Figura 4.14 – Mecanismo de reticulação entre polímeros funcionalizados com AAEM e diamina [Esser e colaboradores, 1999].

Da Tabela 4.4 também se observa que a dispersão 3 apresenta um valor de viscosidade de Brookfield bastante inferior quando comparado com as restantes dispersões. Tendo em conta que o sistema de estabilização e monomérico são os mesmos, o valor de TMP substancialmente superior poderá ser sinónimo de um menor número de partículas e consequentemente a obtenção de um valor de viscosidade inferior.

De uma maneira geral, verificou-se também que a introdução de monómeros funcionais nas dispersões influencia a temperatura mínima de formação de filme (TMFF). Assim, a dispersão 1 apresenta TMFF igual a 13 °C (dispersão sem reticulante) enquanto que as dispersões 3 a 5, apresentam valores superiores (15 e 14 °C). De todo o modo nenhuma cumpre os requisitos do capítulo 3 cujo valor ideal de TMFF é inferior a 5 °C. Por esta razão não foram preparados os respetivos esmaltes para determinação da resistência ao empilhamento. Por outro lado, a introdução dos diferentes monómeros

funcionais permitem a obtenção de dispersões aquosas com boa a resistência termomecânica (valores superiores a 30 minutos).

4.2. Dispersões aquosas com morfologia heterogênea

Tendo em conta os resultados anteriores relativos à síntese de dispersões com morfologia homogênea verifica-se que a temperatura mínima de formação de filme obtida é relativamente elevada para a formulação de esmaltes mais amigos do ambiente, isto é, sem adição/reduzida quantidade de agentes coalescentes. Desta forma, surge o interesse em estudar a utilização de dispersões com morfologia heterogênea, na medida em que, de acordo com a bibliografia, estas possibilitam a conciliação de um bom desempenho relativamente às propriedades mecânicas com produtos de baixa TMFF [Schwartz e Baumstark, 2001]. De modo a tentar compreender um pouco melhor a forma como é influenciada a síntese das dispersões aquosas com morfologia heterogênea procedeu-se ao estudo de diferentes fatores. Como descrito na introdução em 2.1.5b os principais fatores que influenciam o tipo de morfologia final dos látexes são: a incompatibilidade entre as diferentes fases; o tipo de iniciador; o método de adição dos monómeros; o peso molecular do polímero; a proporção entre as diferentes fases poliméricas; a temperatura de polimerização.

No presente trabalho, fez-se um estudo para obter informação sobre o efeito de alguns dos parâmetros acima referidos especificamente: 1) a sequência de adição dos monómeros; 2) a proporção entre as diferentes fases poliméricas; 3) a natureza dos emulsionantes; 4) a utilização de diferentes monómeros funcionais; 5) a localização dos monómeros funcionais.

Relativamente ao efeito dos iniciadores, apesar de ser possível utilizar diferentes tipos de iniciadores, isto é, com diferente nível de solubilidade em água (por exemplo, o persulfato de potássio; o 2,2'-azobisisobutironitrilo e o ácido 4,4'-azobis(4-cianoaléico) e de se encontrar descrito na bibliografia, que variando o tipo de iniciador é possível obter estruturas com morfologias finais distintas, no presente trabalho este fator não foi estudado [Cho e Lee, 1985]. Em todas as polimerizações foi utilizado o persulfato de amónio como iniciador devido à sua adequabilidade ao tipo de monómeros principais envolvidos: acrilato de butilo e metacrilato de metilo. Também não se estudou o efeito do peso molecular, pois este é geralmente feito recorrendo à utilização de agentes de transferência de cadeia, os quais estão a cair em desuso devido à legislação ambiental. Esta restringe a sua utilização dado que são considerados perigosos para o ambiente, nomeadamente para os organismos dos meios aquáticos. Como visto no capítulo 2, outra

variável de estudo em partículas de látex heterogêneas é a natureza química dos monómeros de cada uma das duas fases da partícula, uma vez que as diferentes polaridades relativas podem ser responsáveis por morfologias distintas e graus de interpenetração [Karlsson e colaboradores, 2003a e b; Zhao e colaboradores, 2004]. No entanto, neste trabalho optou-se por manter a natureza química dos monómeros principais, tratando-se de um desenvolvimento de dispersões acrílicas em que existem essencialmente dois monómeros de uso comum. Por fim, deve ainda referir-se que a temperatura de polimerização para emulsões do tipo acrílico não é uma variável neste estudo, uma vez que se pretende desenvolver produtos passíveis de fabrico em grande escala e a nível industrial, tendo este tipo de polimerização a temperatura praticamente estabelecida.

Posteriormente, recorrendo ao planeamento de experiências de acordo com a metodologia Taguchi, variaram-se as composições monoméricas das duas fases poliméricas e conseqüentemente os valores da T_g da fase flexível (-31 e -10 °C) e da fase rígida (+34 e +77 °C).

Ainda a referir que as dispersões aquosas preparadas foram testadas na fórmula de esmalte aquoso em vigor na Resiquímica, não tendo este sido alvo de otimização relativamente à quantidade de coalescentes, bem como relativamente à origem/tipo de aditivos.

4.2.1. Estudo do efeito da sequência de adição dos monómeros

A utilização de reatores contínuos combinados com a técnica de polimerização de sementeira é um sistema útil no estudo morfológico das partículas [Chern, 2008]. No entanto, este fator não é uma variável possível para a Resiquímica, pois esta apenas possui industrialmente reatores semi-contínuos. De notar que no presente trabalho recorreu-se sempre à polimerização com sementeira, quer na preparação de polímeros com morfologia homogênea como com morfologia heterogênea. Assim, o impacto da ordem de adição das fases foi estudado através da realização de dois ensaios comparativos nos quais se adicionou as fases flexível e rígida em diferentes ordens.

A dispersão 6 corresponde à adição da fase flexível em primeiro lugar seguida da adição da fase rígida. Neste caso particular, o polímero macio teve por base a composição 36% ABu:24% MAM e a fase rígida 12% ABu:28% MAM, o que no global perfaz a proporção 48% de ABu e 52% de MAM (semelhante à composição monomérica utilizada nas dispersões 1 e 2). O sistema de estabilização, bem como os monómeros estabilizadores usados foram os mesmos da dispersão de partida com morfologia

homogênea (ácido acrílico e ácido metacrílico). De notar o impacto da alteração de morfologia na TMFF, pois na dispersão 1 temos uma TMFF de 15 °C e na dispersão 6 (com a mesma composição monomérica global) obtém-se uma TMFF de 9 °C. Assim, verifica-se que de alguma forma, a diferença de morfologia influencia o processo de filmificação das cadeias poliméricas.

Por outro lado, a dispersão 7 corresponde à mesma formulação da dispersão 6 na qual foi primeiramente adicionada a fase rígida, mais rica em polímero duro e posteriormente a fase flexível. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Caracterização das dispersões aquosas poliméricas com morfologia heterogênea no estudo da sequência de adição dos monómeros.

CARACTERÍSTICAS	Dispersão 6	Dispersão 7
Sequência de adição dos monómeros	flexível:rígida	rígida:flexível
Proporção das fases poliméricas	60:40	40:60
Resíduo sólido (%)	46,9	48,3
Viscosidade Brookfield (mPa.s)	108	93
pH	8,0	8,3
Temperatura mínima de formação de filme (°C)	9	16
Tamanho médio de partícula do núcleo (nm)/ σ_g	82/1,3	82/1,3
Tamanho médio de partícula final (nm)/ σ_g	96/1,4	111/1,4
Tamanho médio de partícula final teórico (nm)	97	111
Filme*	1	1
Resíduo ao peneiro (%)	<0,02	<0,02
Resistência termomecânica (min/°C)	>30/50	>30/45

*1 – bom; 2 – razoável; 3 – mau.

Da observação da Tabela 4.5 é possível constatar que a viscosidade de Brookfield obtida nas duas dispersões é semelhante. Por outro lado, verifica-se que ao inverter a ordem de adição das fases poliméricas, a TMFF aumenta significativamente, ao contrário do que seria de esperar *a priori* uma vez que a fase flexível está presente na mesma quantidade.

Assim, a ordem de adição das fases parece condicionar uma característica fundamental dos produtos sintetizados. De modo a melhor caracterizar as diferenças

morfológicas provocadas ao modificar a ordem de polimerização das diferentes fases foi efetuada a análise por STEM das dispersões 6 e 7 (ver Figura 4.15).

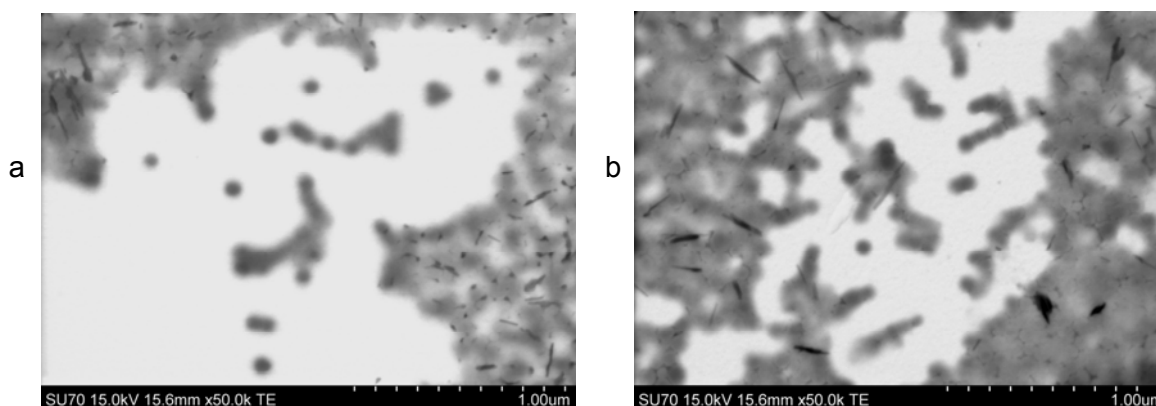


Figura 4.15 – Imagens de STEM em modo de transmissão da dispersão 6 e 7.

A análise das imagens obtidas por STEM não permite retirar conclusões acerca da morfologia dos látexes, pelo que foi seguida uma metodologia diferente. De acordo com a bibliografia, é possível estimar teoricamente o valor do tamanho médio de partícula final e compará-lo com o valor obtido experimentalmente [Tissot e colaboradores, 2001]. Assim, mediram-se os tamanhos médios de partícula após a primeira pré-emulsão e finais. Adicionalmente, calcularam-se os tamanhos médios de partícula finais, tendo por base os valores obtidos para a primeira pré-emulsão e a proporção das fases poliméricas, assumindo que todo o polímero formado durante a adição da segunda pré-emulsão é adicionado às partículas já existentes. Esta análise de resultados pretende estabelecer se estamos perante a formação de novas partículas quando se inicia a polimerização da coroa ou se esta fase irá polimerizar sobre o núcleo anteriormente formado. Detalhadamente, começou-se por determinar o volume das partículas do núcleo utilizando o valor de TMP experimental do núcleo:

$$Volume\ núcleo = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{TMP_{experimental}\ núcleo}{2} \right)^3 \quad (\text{equação 4.4})$$

Tendo em conta as diferentes partições de fases núcleo – coroa (por exemplo para a dispersão 6: partição 60:40) e assumindo que as duas famílias de polímero possuem a mesma densidade, determinou-se o volume das coroas de acordo com a seguinte equação:

$$Volume\ coroa = \frac{Volume\ núcleo}{60} \times 40 \quad (\text{equação 4.5})$$

Por fim determinou-se o TMP teórico final:

$$TMP_{final} = 2 \times \left(\frac{3}{4\pi} (\text{Volume núcleo} + \text{Volume coroa}) \right)^{1/3} \quad (\text{equação 4.6})$$

Assim, para a dispersão 6 obteve-se $TMP_{teórico} = 97 \text{ nm}$ e $TMP_{experimental} = 96 \text{ nm}$ o que demonstra uma excelente concordância entre valores. Por outro lado, e de forma a avaliar o impacto de inverter a sequência de adição dos monómeros, obtiveram-se os mesmos valores de TMP (teórico e experimental = 111 nm). Assim, considerando adicionalmente que as distribuições de tamanhos de partícula são semelhantes, podemos afirmar que quer na dispersão 6, quer na dispersão 7 estamos na presença de partículas heterogêneas e não se observam evidências de formação de novas partículas quando da adição da segunda pré-emulsão.

De seguida foram preparados os respetivos esmaltes aquosos e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Caracterização dos esmaltes aquosos preparados utilizando as dispersões aquosas com morfologia heterogênea 6 e 7.

Características	Esmalte Aquoso 6	Esmalte Aquoso 7
Brilho especular (u.b.)		
↯20°	52,4	51,6
↯60°	76,9	76,0
Dureza pendular de König (s; 14 dias)	50	31
Empilhamento (g cm ⁻²)		
1 kg/1 h	d.m.*	250
1 kg/2 h	110	–

*d.m. – destaca à mão

Seria de esperar que a dispersão 7, cujo valor de valor de TMP é mais elevado, desse origem a um esmalte com valores de brilho inferiores uma vez que polímeros tendencialmente formarão filmes com a superfície mais irregular e consequentemente com valores de brilho inferiores. Efetivamente tal é verificado ainda que com diferenças consideradas não significativas (52,4 e 51,6 u.b.) mesmo sendo o aumento de TMP relevante (de 96 nm para 111 nm, respetivamente). Quando é analisada a diferença de dureza do filme do revestimento aqui sim, verifica-se que a ordem de adição tem uma influência considerável na medida em que, a dispersão 7 (na qual a fase flexível é adicionada em segundo lugar) apresenta uma dureza bastante inferior quando

comparada com a da dispersão 6. A resistência ao empilhamento é aqui o fator totalmente decisivo, sendo que o látex cuja ordem de adição é flexível:rígida (dispersão 6) permite formular produtos com menor empilhamento. Todavia, quando se aumenta o tempo de contato para 2 horas o valor de empilhamento resultante aumenta significativamente. No caso do esmalte aquoso formulado com a dispersão 7 não foi determinada a resistência ao empilhamento submetendo os provetes a maior tempo de contacto pois este já apresenta um valor demasiadamente elevado após uma hora de contacto.

4.2.2. Estudo da proporção das fases poliméricas

Conforme descrito na bibliografia, a fração entre as diferentes fases poliméricas influencia a morfologia final dos látexes [Chern, 2008]. Assim, de modo a avaliar os diferentes comportamentos das dispersões aquosas poliméricas sintetizadas, foi também efetuado o estudo da influência da polimerização de diferentes proporções de fases flexível e rígida. Assim, o sistema da dispersão 6 (60:40) foi comparado com a dispersão 8 (70:30) e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Caracterização das dispersões aquosas poliméricas com diferentes proporções de fases flexível e rígida.

CARACTERÍSTICAS	Dispersão 6	Dispersão 8
Proporção entre fases flexível:rígida	60:40	70:30
Resíduo sólido (%)	46,9	47,3
Viscosidade Brookfield (mPa.s)	108	135
pH	8,0	8,2
Temperatura mínima de formação de filme (°C)	9	2
Tamanho médio de partícula do núcleo (nm)/ σ_g	82/1,3	83/1,3
Tamanho médio de partícula final (nm)/ σ_g	96/1,4	96/1,4
Tamanho médio de partícula final teórico (nm)	97	94
Filme*	1	1
Resíduo ao Peneiro (%)	<0,02	<0,02
Resistência temomecânica (min/°C)	>30/50	>30/46

*1 – bom; 2 – razoável; 3 – mau.

Conforme seria de esperar a TMFF diminui (de 9 °C para 2 °C) à medida que se diminui a quantidade de fase rígida mantendo a ordem das fases poliméricas fixa (flexível:rígida). Os restantes parâmetros são todos satisfatórios, nomeadamente a ausência de grumos e a resistência termomecânica (RTM).

Relativamente ao TMP final, mais uma vez foi efetuada a comparação entre os valores teóricos e experimentais obtidos, verificando-se uma boa concordância, o que de novo indica que a dispersão 8 deverá apresentar morfologia heterogênea, sem formação de novas partículas. Assim, procedeu-se ao estudo da influência da morfologia das partículas nas características dos revestimentos (ver Tabela 4.8).

Tabela 4.8 – Caracterização dos esmaltes aquosos preparados utilizando as dispersões com morfologia heterogênea 6 e 8.

Características	Esmalte Aquoso 6	Esmalte Aquoso 8
Brilho especular (u.b.)		
↯20°	52,4	51,3
↯60°	76,9	76,4
Dureza pendular de König (s; 14 dias)	50	37
Empilhamento (g cm ⁻²)		
1 kg/1 h	d.m.*	d.m.*
1 kg/2 h	110	125

*d.m. – destaca à mão

Da análise dos resultados anteriores verifica-se que a diminuição da quantidade de fase rígida no látex (dispersão 8) origina um esmalte com dureza inferior. Relativamente a um dos parâmetros-chave, isto é, a resistência ao empilhamento confirma-se que o aumento da quantidade de fase flexível origina produtos com maior pegajosidade, ainda que as diferenças não sejam muito significativas quando se aumenta o tempo de contato para 2 horas. No que respeita aos níveis de brilho, estes mantêm-se constantes independentemente da proporção fase flexível:rígida utilizada.

4.2.3. Estudo do efeito da natureza dos emulsionantes

De acordo com os resultados obtidos acima, constata-se que nenhuma das dispersões sintetizadas permitiu obter revestimentos com brilho ao nível dos produtos de mercado. Sendo este um dos requisitos previamente estabelecido como fundamental, isto é, atingir um nível de brilho especular igual ou superior a 60 u.b. (medido num ângulo a 20 °), torna-se importante avaliar variáveis que possam ter impacto nesta propriedade.

O brilho é uma das características que nos sistemas de base solvente apresenta melhores resultados e a principal razão prende-se com o processo de filmificação totalmente distinto dos sistemas aquosos. A filmificação dos esmaltes aquosos envolve a evaporação do meio contínuo, a água, e a aproximação/coalescência das partículas originando filmes contínuos. Uma vez que os látexes possuem emulsionantes na sua composição, estes serão responsáveis por um efeito de memória no filme formado, pois não havendo coalescência total das partículas a superfície do filme apresentará irregularidades. Estas, por sua vez, causam desvios no percurso da luz incidente aquando da medição do brilho, diminuindo os níveis de brilho obtidos. Contrariamente, nos esmaltes de base solvente, os polímeros estão em solução e a formulação não envolve qualquer emulsionante. Além disso os pesos moleculares destes polímeros são substancialmente inferiores aos dos polímeros utilizados em esmaltes de base aquosa. Por esse motivo, os filmes resultantes formam superfícies mais regulares e conseqüentemente apresentam valores de brilho superiores, já que, durante o processo de secagem, as cadeias poliméricas terão maior mobilidade. Além disso, não existem irregularidades na superfície motivadas por efeitos de migração dos emulsionantes. A Figura 4.16 ilustra esquematicamente estes dois processos de filmificação.

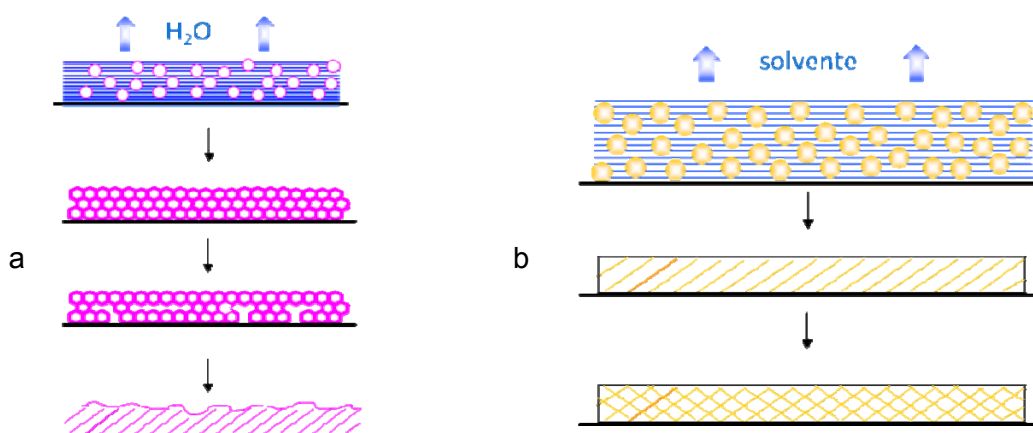


Figura 4.16 – Processo de filmificação: a) polímeros em emulsão; b) polímeros em solução (adaptação de Schwartz e Baumstark, 2001).

Pelo exposto, fica clara a influência que o sistema emulsionante pode ter no brilho dos revestimentos. Assim, foram realizados ensaios utilizando diferentes tipos de emulsionantes nos quais se variou o seu grau de hidrofiliçidade (isto é, o grau de etoxilação), o seu peso molecular e estrutura (emulsionante com estrutura copolimérica em blocos), a reatividade ou caráter não migratório (emulsionante copolimerizável) e a utilização de sistemas mistos (combinação de emulsionante aniônico e não iônico). O sistema emulsionante de referência utilizado corresponde a um emulsionante aniônico,

do tipo sulfato. Comparativamente testaram-se os sistemas: emulsionante aniônico copolimerizável; emulsionante aniônico tipo sulfato com grau de etoxilação 2; emulsionante aniônico tipo sulfato com estrutura copolimérica em blocos; e um sistema emulsionante misto que consistiu na combinação de um emulsionante aniônico do tipo sulfato não etoxilado com um emulsionante não iônico. Os resultados obtidos encontram-se resumidos na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Caracterização das dispersões aquosas poliméricas com morfologia heterogênea e variação do tipo de emulsionantes.

CARACTERÍSTICAS	Dispersão 6	Dispersão 9	Dispersão 10	Dispersão 11	Dispersão 12
Tipo de emulsionante	Sulfato	Sulfato copolimerizável	Sulfato de baixo grau de EO	Sulfato Copolímero em blocos	Sulfato + álcool etoxilado
Resíduo sólido (%)	46,9	47,8	49,2	48,4	48,5
Viscosidade Brookfield (mPa.s)	108	415	310	115	255
pH	8,0	8,1	8,2	8,0	7,9
Temperatura mínima de formação de filme (°C)	9	14	4	4	0
Tamanho médio de partícula do núcleo (nm) / σ_g	82/1,3	79/1,4	92/1,4	120/1,4	66/1,4
Tamanho médio de partícula final (nm) / σ_g	96/1,4	100/1,4	98/1,4	123/1,5	89/1,3
Tamanho médio de partícula final teórico (nm)	97	94	109	142	78
Filme*	1	2	1	2	1-2
Resíduo ao peneiro (%)	<0,02	0,04	<0,02	0,03	0,03
Resistência termomecânica (min/°C)	>30/50	>30/55	>30/52	>30/45	>30/42

*1 – bom; 2 – razoável; 3 – mau.

De uma forma geral verifica-se que a alteração do sistema emulsionante influencia o TMP dos produtos sintetizados, sendo de destacar o aumento significativo deste quando se utilizou o emulsionante com estrutura copolimérica (dispersão 11). Contrariamente, a utilização de um sistema misto (emulsionante aniônico e não iônico) originou um látex com TMP relativamente baixo (dispersão 12). Analisando os resultados de resíduo ao peneiro obtidos é de salientar o mau resultado obtido quando se utilizou o emulsionante do tipo copolimerizável (dispersão 9). Uma possível justificação para tal

facto poderá residir nas diferenças de reatividades entre o emulsionante e os monómeros principais que poderão promover uma desadequada distribuição e/ou défice de emulsionante para estabilizar as partículas poliméricas. Como já foi referido anteriormente, um dos principais impactos das diferenças do TMP quando se formulam revestimentos poderá ser no brilho dos filmes formados.

Analisando os resultados das diferenças entre o valor de TMP final teórico e experimental, verifica-se que para a dispersão 6 a percentagem de desvio entre os dois valores é de +1%; para as dispersões 9 e 12 o desvio é de -7% e -14%, respetivamente o que poderá ser sinónimo de aglomeração de partículas, e para as dispersões 10 e 11 obtêm-se desvios entre valores iguais a +10% e +14% respetivamente, o que poderá ser indício de formação de novas partículas.

De referir ainda, o efeito causado pelos diferentes emulsionantes na qualidade dos filmes formados. Esta encontra-se diretamente relacionada com os valores de resíduo ao peneiro, sendo que a diminuição de qualidade é acompanhada pelo aumento do teor em grumos.

De seguida as dispersões aquosas sintetizadas foram testadas na formulação de esmalte aquoso e os resultados são apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Caracterização dos esmaltes aquosos preparados utilizando as dispersões com morfologia heterogénea 6, 9, 10, 11 e 12.

Características	Esmalte Aquoso 6	Esmalte Aquoso 9	Esmalte Aquoso 10	Esmalte Aquoso 11	Esmalte Aquoso 12
Brilho especular (u.b.)					
$\leq 20^\circ$	52,4	32,1	27,2	32,6	3,7
$\leq 60^\circ$	76,9	68,9	62,0	67,0	29,9

De uma forma geral constata-se que todas as substituições de emulsionantes efetuadas originam produtos com os valores de brilho a 20° significativamente inferiores ao obtido com o emulsionante de referência do tipo sulfato sendo de destacar, a descida abrupta do caso particular da dispersão 12. Curiosamente, seria de esperar que a referida dispersão tivesse um TMP bastante superior relativamente às restantes dispersões pois na sua formulação foi utilizado o emulsionante não iónico geralmente responsável por aumentar o TMP. Por outro lado, dispersões aquosas com TMP baixos geralmente originam esmaltes com valores de brilho superiores o que não se verificou. Desta forma, optou-se por continuar a utilizar o emulsionante aniónico com grau de etoxilação médio (dispersão 6). Uma vez que nenhuma das alternativas testadas constitui

uma solução optou-se por não prosseguir com os testes de caracterização, nomeadamente a resistência ao empilhamento e dureza. Para tal avaliou-se a utilização de monómeros funcionais e a sua localização.

4.2.4. Estudo da seleção de monómero funcional

Conforme referido em 4.1, a funcionalização das dispersões aquosas poliméricas é uma forma possível de melhorar o seu desempenho, nomeadamente a resistência ao empilhamento. Comparando os resultados obtidos para as dispersões 1 e 6 verificou-se que a passagem de sistemas homogêneos para heterogêneos promove a diminuição de pegajosidade dos respetivos revestimentos. Contudo, é objetivo deste trabalho obter esmaltes altamente resistentes ao empilhamento.

No sentido de ir ao encontro de tal objetivo procedeu-se ao estudo da influência de monómeros funcionais em sistemas com morfologia heterogênea, já anteriormente estudados em látexes com morfologia homogênea (ver resultados das dispersões 3 a 5). De notar que os monómeros funcionais usados foram os mesmos e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.11. A referir que a quantidade de monómero funcional adicionada diz respeito à quantidade de monómeros principais da fase flexível e não relativamente à quantidade total de monómeros principais de ambas as fases.

Da análise da Tabela 4.11 verifica-se que o TMP final varia bastante consoante o monómero funcional usado (valores entre 96 nm e 207 nm). Relativamente à comparação entre os valores obtidos experimentalmente e os valores teóricos calculados também se obtêm diferenças significativas. Enquanto, a dispersão 14, apresenta excelente concordância de valores, à semelhança da dispersão 6, a dispersão 13 apresenta o maior desvio de todas as dispersões, isto é um valor de -40% que poderá ser sinónimo de muita aglomeração de partículas. Esta aglomeração possivelmente está relacionada com o valor de resíduo ao peneiro obtido (bastante elevado), fenómeno já anteriormente observado nas dispersões de morfologia homogênea em que se utilizou o monómero DMAEMA. O monómero funcional AAEM permite obter um látex com desvio entre os dois valores de TMP de +6% o que poderá estar relacionado com a formação de algumas novas partículas durante a polimerização da segunda fase. Mais uma vez se verifica que a introdução do monómero funcional pode influenciar características de extrema importância como é o caso da formação de grumos (quantificada pela determinação do resíduo ao peneiro) e do tamanho médio de partícula.

Tabela 4.11 – Caracterização de dispersões aquosas poliméricas com morfologia heterogênea preparadas utilizando diferentes monómeros funcionais.

CARACTERÍSTICAS	Dispersão 6	Dispersão 13	Dispersão 14	Dispersão 15
Monómero funcional	S/monómero	A (DMAEMA)	B (GMA)	C (AAEM)
Quantidade* monómero funcional	–	1%	1%	1%
Fase adição monómero funcional	–	Flexível	Flexível	Flexível
Proporção entre fases flexível:rígida	60:40	60:40	60:40	60:40
Resíduo sólido (%)	46,9	47,2	48,2	47,2
Viscosidade Brookfield (mPa.s)	108	43	109	94
pH	8,0	8,5	8,7	8,1
Temperatura mínima de formação de filme (°C)	9	17	8	11
Tamanho médio de partícula do núcleo (nm) / σ_g	82/1,3	125/1,4	82/1,4	86/1,4
Tamanho médio de partícula final (nm) / σ_g	96/1,4	207/1,4	98/1,4	96/1,3
Tamanho médio de partícula final teórico (nm)	97	148	97	102
Filme**	1	3	2	1-2
Resíduo ao peneiro (%)	<0,02	0,10	0,05	0,04
Resistência termomecânica (min/°C)	>30/50	>30/42	>30/47	>30/42

* calculada relativamente à % monomérica da respetiva fase

**1 – bom; 2 – razoável; 3 – mau.

Por outro lado, verifica-se que o monómero funcional promove também alterações na TMFF contrariamente ao que se havia verificado no caso de látexes com morfologia homogênea. De acordo com os resultados obtidos verifica-se ainda que o DMAEMA (dispersão 13) e o AAEM (dispersão 15) originam dispersões com valores de TMFF mais elevados contrariamente ao metacrilato de glicidilo (dispersão 14) o que sugere um processo de filmificação mais fácil.

Relativamente aos valores obtidos de resíduo ao peneiro, verifica-se de novo uma tendência para a funcionalização dos produtos com AAEM permitir obter os melhores resultados, ainda que no presente caso este esteja muito acima do limite máximo admissível.

Por outro lado, os valores de viscosidade de Brookfield obtidos parecem ser inversamente proporcionais ao TMP das dispersões sendo que a dispersão 13 que

apresenta uma TMP de 207 nm resulta num produto com viscosidade muito baixa 43 mPa.s.

Por forma a testar o comportamento das dispersões aquosas poliméricas no produto final procedeu-se à preparação dos esmaltes aquosos e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 – Caracterização dos esmaltes aquosos preparados utilizando as dispersões com diferentes monómeros funcionais.

Características	Esmalte Aquoso 6	Esmalte Aquoso 13	Esmalte Aquoso 14	Esmalte Aquoso 15
Brilho especular (u.b.)				
≤20°	52,4	47,2	49,9	32,2
≤60°	76,9	75,6	75,6	68,0
Dureza pendular de König (s; 14 dias)	50	47	47	52
Empilhamento (g cm ⁻²)				
1 kg/1 h	d.m.*	d.m.*	d.m.*	d.m.*
1 kg/2 h	110	75	70	<50

*d.m. – destaca à mão

Da análise dos resultados verifica-se que a introdução dos monómeros funcionais prejudica o brilho dos esmaltes de uma maneira geral sendo o AAEM (dispersão 15) o monómero que provoca uma redução de brilho mais significativa. Uma possível hipótese poderá residir no facto deste reticulante promover a formação de ligações secundárias entre as partículas que durante a filmificação impeçam a formação de um filme com uma superfície mais homogênea e conseqüentemente com brilho inferior.

Porém, relativamente à resistência ao empilhamento, o monómero AAEM permite obter um revestimento ao nível dos produtos existentes no mercado (esmalte B e C). De uma maneira geral os valores de dureza pendular obtidos são semelhantes nos diferentes esmaltes aquosos.

Assim, podemos dizer que um objetivo deste trabalho foi alcançado sendo agora premente otimizar o látex de modo a formular revestimentos com níveis de brilho superiores.

4.2.5. Estudo da localização do monómero funcional

De modo a avaliar a influência da localização do monómero funcional nas diferentes fases poliméricas foram efetuados dois ensaios nos quais se aumentou significativamente a sua quantidade (de 1% para 4%). Tais látexes foram preparados com

o intuito de estudar o comportamento e comprovar o efeito do monómero reticulante quando presente em quantidades próximas de um valor máximo recomendável. Os resultados obtidos podem ser visualizados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 – Caracterização das dispersões aquosas poliméricas com morfologia heterogênea com diferentes localizações do monómero reticulante.

Características	Dispersão 16	Dispersão 17
Quantidade* reticulante (AAEM)	4%	4%
Fase adição reticulante	Flexível	Rígida
Proporção entre fases flexível:rígida	60:40	60:40
Resíduo sólido (%)	47,6	47,5
Viscosidade Brookfield (mPa.s)	245	136
pH	8,2	8,1
Temperatura mínima de formação de filme (°C)	3	4
Tamanho médio de partícula do núcleo (nm) / σ_g	81/1,3	88/1,3
Tamanho médio de partícula final (nm) / σ_g	94/1,4	97/1,4
Tamanho médio de partícula final teórico (nm)	96	104
Filme*	1	1
Resíduo ao peneiro (%)	<0,02	<0,02
Resistência termomecânica (min/°C)	>30/65	>30/42

* calculada relativamente à % monomérica da respetiva fase

**1 – bom; 2 – razoável; 3 – mau.

Relativamente ao estudo da localização do monómero funcional podemos afirmar que a sua introdução quer na fase flexível quer na rígida não tem implicações em termos de TMP ou na formação de grumos (dado que os valores de resíduo ao peneiro obtidos respeitam o valor máximo admissível). No entanto, parece haver alguma formação de novas partículas no caso da dispersão 17 uma vez que a diferença entre os valores de TMP final teórico é superior comparativamente com o valor obtido experimentalmente.

Os valores obtidos de TMFF são satisfatórios, não se verificando diferenças significativas resultantes da localização do monómero reticulante. Comparando a dispersão 16 com a dispersão 15 (1% AAEM na fase flexível) observa-se que esta última apresenta TMFF mais elevada (11 °C) apesar de possuir menor quantidade de reticulante na sua formulação. Para um melhor entendimento desta observação seria necessário um

estudo mais aprofundado de modo a confirmar as razões para estes resultados. Mais uma vez procedeu-se à comparação do desempenho dos látexes em esmaltes aquosos (ver Tabela 4.14).

Tabela 4.14 – Caracterização dos esmaltes aquosos preparados utilizando as dispersões com diferentes localizações do monómero reticulante.

Características	Esmalte Aquoso 16	Esmalte Aquoso 17
Brilho especular (u.b.)		
↘20°	27,8	26,8
↘60°	66,5	64,2
Dureza pendular de König (s; 14 dias)	59	42
Empilhamento (g cm ⁻²)		
1 kg/1 h	d.m.*	d.m.*
1 kg/2 h	d.m.*	<50

*d.m. – destaca à mão

De notar que o aumento da quantidade de reticulante na fase flexível permite formular produtos com resistência ao empilhamento superior a alguns dos esmaltes existentes no mercado. Relativamente à dureza do filme obtido, em ambos os casos consegue-se também obter valores que superam os esmaltes comerciais, sobretudo com a dispersão 16.

Os valores de brilho atingidos são uma vez mais muito inferiores ao inicialmente definido para revestimentos de elevado desempenho. De notar que, ao aumentar a sua quantidade de reticulante de 1% (dispersão 15) para 4% (dispersões 16 e 17) o brilho dos filmes preparados com as últimas dispersões diminui de 32,2 u.b. para 27,8 u.b. e 26,8 u.b., respetivamente.

O presente estudo permitiu uma melhor compreensão sobre alguns dos fatores que podem influenciar o desempenho dos látexes com morfologia heterogénea. Assim, as primeiras conclusões que se podem retirar são que: i) a ordem de adição das fases poliméricas mais favorável à obtenção de revestimentos de desempenho superior será **flexível:rígida**; ii) a proporção entre as diferentes fases poliméricas mais adequada é de **60:40**; iii) o sistema de estabilização mais adequado será a utilização de emulsionante aniónico com um nível de etoxilação médio; iv) o monómero funcional que permite atingir obter melhor desempenho relativamente à resistência ao empilhamento é o **AAEM**; v) a sua localização deverá ser na fase **flexível**.

4.2.6. Aplicação de metodologia Taguchi na otimização experimental

Como se viu até aqui, diversas variáveis ligadas à produção de dispersões poliméricas de morfologia heterogênea podem ter impacto nas propriedades finais. Um ajuste individual de cada uma dessas variáveis seria moroso e demasiado exaustivo. Assim, de forma a tentar obter uma boa otimização com o recurso a um número de polymerizações razoável, recorreu-se a uma metodologia de planeamento de experiências. Em particular, selecionou-se a metodologia Taguchi, que se reveste de um menor formalismo matemático e permite um rápido planeamento e seleção dos ensaios a efetuar, assim como a interpretação dos resultados.

Esta metodologia Taguchi utiliza matrizes de combinações específicas de variáveis, reduzindo consideravelmente o número de experiências a executar. Por exemplo, se selecionarmos três variáveis e dois níveis para cada variável, em vez dos oito ensaios que cobririam todas as combinações (2^3), a metodologia Taguchi fornece uma matriz ortogonal de apenas 4 experiências (L_4). Em anexo descreve-se em maior detalhe o fundamento desta abordagem.

Para este estudo foram selecionados quatro variáveis a dois níveis cada e adicionalmente uma quinta variável com quatro níveis. Esta combinação produz uma matriz Taguchi que resulta em oito experiências em vez de $2^4 \times 4^1 = 64$. As variáveis selecionadas e os seus níveis encontram-se listados na Tabela 4.15.

Tabela 4.15 – Fatores estudados no desenho de experiências.

Fator	Níveis			
A - Quantidade de AAEM	1%	2%	3%	4%
B - Localização de AAEM	Flexível	Rígida	–	–
C - T_g teórica fase flexível	-10 °C	-31 °C	–	–
D - T_g teórica fase rígida	34 °C	77 °C	–	–
E - Proporção entre fases	60:40	70:30	–	–

Desta forma, é possível testar simultaneamente diferentes fatores em níveis variáveis (por exemplo, o fator quantidade de monómero reticulante AAEM foi testado em quatro níveis de concentração: 1, 2, 3 e 4%). O planeamento para as oito experiências resultantes encontra-se descrito na Tabela 4.16:

Tabela 4.16 – Matriz ortogonal das experiências a efetuar segundo a metodologia Taguchi.

Experiência	Fator A	Fator B	Fator C	Fator D	Fator E
1	Nível 1	Nível 1	Nível 1	Nível 1	Nível 1
2	Nível 1	Nível 2	Nível 2	Nível 2	Nível 2
3	Nível 2	Nível 1	Nível 1	Nível 2	Nível 2
4	Nível 2	Nível 2	Nível 2	Nível 1	Nível 1
5	Nível 3	Nível 1	Nível 2	Nível 1	Nível 2
6	Nível 3	Nível 2	Nível 1	Nível 2	Nível 1
7	Nível 4	Nível 1	Nível 2	Nível 2	Nível 1
8	Nível 4	Nível 2	Nível 1	Nível 1	Nível 2

Traduzindo esta tabela para os fatores e níveis selecionados, temos as experiências listadas na Tabela 4.17:

Tabela 4.17 – Combinações das experiências efetuadas na síntese de dispersões aquosas poliméricas com morfologia heterogênea de acordo com a metodologia Taguchi.

Dispersão	Quantidade reticulante	Localização reticulante	T_g fase flexível (°C)	T_g fase rígida (°C)	Proporção entre fases
15	1%	Flexível	-10	+34	60:40
18	1%	Rígida	-31	+77	70:30
19	2%	Flexível	-10	+77	70:30
20	2%	Rígida	-31	+34	60:40
21	3%	Flexível	-31	+34	70:30
22	3%	Rígida	-10	+77	60:40
16	4%	Flexível	-31	+77	60:40
23	4%	Rígida	-10	+34	70:30

As dispersões sintetizadas tiveram como base uma composição monomérica global (ABu:MAM) aproximadamente igual à utilizada nas dispersões com morfologia homogênea (dispersão 1), mas com diferentes partições monoméricas no polímero que constitui a fase flexível e no polímero duro de acordo com os valores de T_g teóricos estimados através da equação de Fox. Globalmente a proporção usada foi 48% de ABu e 52% MAM. Deste modo foi possível variar a “dureza” das fases flexível e rígida, de modo a respeitar as condições da Tabela 4.17. O sistema de estabilização, bem como, os monómeros estabilizadores usados foram os mesmos da dispersão de partida com morfologia homogênea (dispersão 1). Os resultados das sínteses obtidos através da caracterização das dispersões preparadas podem ser visualizados na Tabela 4.18.

Tabela 4.18 – Caracterização das polymerizações efetuadas de acordo com o planejamento de experiências.

CARACTERÍSTICAS	PRODUTO							
	Dispersão 15	Dispersão 18	Dispersão 19	Dispersão 20	Dispersão 21	Dispersão 22	Dispersão 16	Dispersão 23
Proporção de fases flexível:rígida	60:40	70:30	70:30	60:40	70:30	60:40	60:40	70:30
Resíduo sólido (%)	47,2	47,9	47,9	47,7	47,7	48,0	47,6	47,5
Viscosidade Brookfield (mPa.s)	94	300	172	220	282	152	245	254
Temperatura mínima de formação de filme (°C)	11	0	4	0	4	6	3	5
Tamanho médio de partícula final (nm)/ σ_g	96/1,3	98/1,3	98/1,4	98/1,3	94/1,4	100/1,3	94/1,4	97/1,3
Resíduo ao peneiro (%)	0,04	<0,02	0,03	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,05
Resistência termomecânica (min/°C)	>30/42	>30/40	>30/45	>30/42	27/54	>30/53	>30/65	26/78
Observações	1% reticulante AAEM	1% reticulante AAEM	2% reticulante AAEM	2% reticulante AAEM	3% reticulante AAEM	3% reticulante AAEM	4% reticulante AAEM	4% reticulante AAEM

De notar que, a numeração das dispersões apresentadas na tabela surge por ordem de polimerização. Por exemplo, a dispersão 16, que foi preparada no âmbito do estudo da localização do monómero reticulante coincide com uma experiência resultante das combinações de acordo com matriz da metodologia Taguchi.

Da análise dos resultados apresentados na Tabela 4.18 pode-se dizer de uma forma geral que a TMFF dos látexes com morfologia heterogénea é significativamente inferior quando comparada com as dispersões de morfologia homogénea (dispersão 1 e 2 com 13 e 15 °C, respetivamente), apesar de terem a mesma composição monomérica global. Este resultado responde ao objetivo de reduzir a TMFF das dispersões de forma a minimizar a utilização de coalescentes nas tintas.

Outro facto interessante prende-se com o TMP das dispersões sintetizadas. Verificou-se que todas as dispersões resultantes do planeamento de experiências apresentam valores inferiores ou iguais a 100 nm. A nível de resíduo ao peneiro são de referir o caso das dispersões 15, 19 e 23 que apresentam valores elevados.

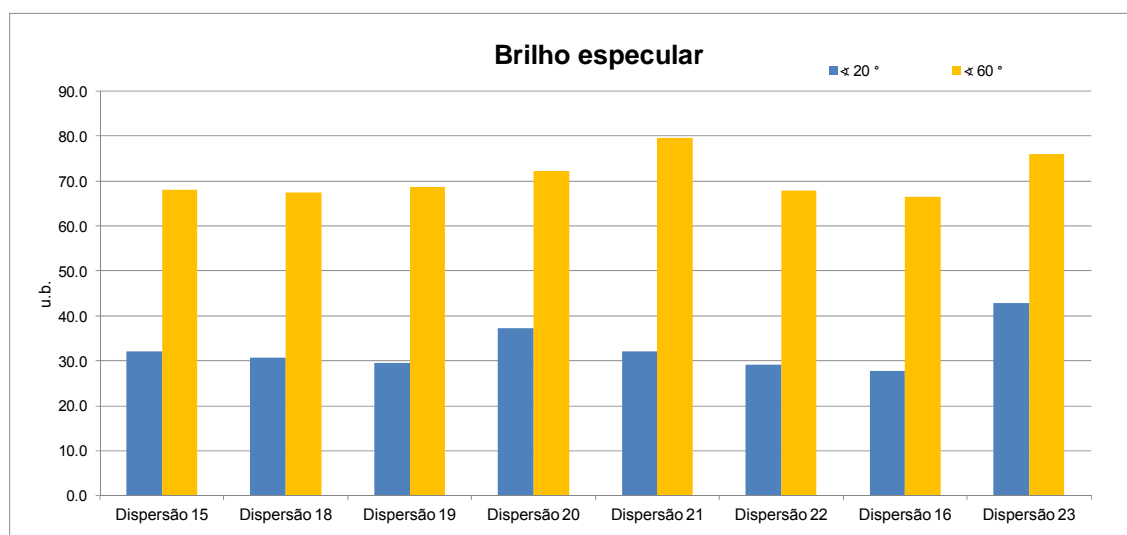
É ainda de salientar que todas as dispersões apresentam boa resistência termomecânica. Tal poderá dever-se ao facto de não terem sido efetuadas alterações na formulação dos produtos a nível de estabilização (sistema emulsionante e monómeros estabilizadores) relativamente à dispersão 6, cujos resultados foram bastante satisfatórios. Por outro lado, verifica-se que o aumento da quantidade de reticulantes e a sua localização não perturbam a estabilização das partículas uma vez que os valores de RTM obtidos são próximos de 30 minutos. De modo a avaliar o impacto das alterações efetuadas em termos de aplicação, foram produzidos e caracterizados os esmaltes aquosos com as dispersões aquosas poliméricas com morfologia heterogénea resultantes do desenho de experiências (ver Tabela 4.19).

Tabela 4.19 – Caracterização dos esmaltes aquosos preparados utilizando as dispersões resultantes do planeamento de experiências.

CARACTERÍSTICAS	Esmalte Aquoso							
	15	18	19	20	21	22	16	23
Brilho especular (u.b.)								
$\leq 20^\circ$	32,2	30,8	29,5	37,2	32,2	29,1	27,8	42,8
$\leq 60^\circ$	68,0	67,5	68,7	72,3	97,6	67,9	66,5	76,1
Dureza pendular de König (s; 14 dias)	52	36	62	37	27	75	59	40
Empilhamento (g cm⁻²)								
1 kg/1 h	d.m.*	d.m.*	d.m.*	d.m.*	d.m.*	d.m.*	d.m.*	d.m.*
1 kg/2 h	< 50	< 50	d.m.*	< 50	121	d.m.*	d.m.*	104

*d.m. – destaca à mão

De uma análise geral verifica-se que os valores de brilho permanecem inferiores aos dos esmaltes existentes no mercado (o máximo obtido foi com a dispersão 23, em que o revestimento apresenta um brilho de 42,8 u.b. a 20 °, valor este que se encontra abaixo ao inicialmente estabelecido, isto é ≥ 60 u.b.). De forma a melhor comparar os resultados estes são seguidamente apresentados na Figura 4.17.


Figura 4.17 – Resultados de brilho especular obtidos nos esmaltes aquosos utilizando as dispersões aquosas poliméricas sintetizadas.

Como anteriormente referido, o elevado brilho que é necessário para os esmaltes pretendidos é muitas vezes um requisito difícil de alcançar. Uma possível causa poderá

estar relacionada com a morfologia das partículas poliméricas, pois o facto de serem partículas heterogêneas em que uma das fases poliméricas apresenta T_g superior à temperatura ambiente, e portanto não filmifica, deverá contribuir para a formação de superfícies menos lisas e conseqüentemente com brilhos inferiores.

Como as experiências efetuadas não incluem variações individuais dos fatores, é necessária uma análise de resultados que permita identificar os impactos de cada variável. Segundo a Metodologia Taguchi, começa-se por calcular a média dos resultados de cada fator em cada nível. Para o brilho a um ângulo de 20° obtiveram-se os valores listados na Tabela 4.20 os quais foram calculados de acordo com a equação 4.7 [Roy, 1990].

Tabela 4.20 – Tabela de respostas do parâmetro brilho especular a 20° obtidos para os revestimentos formulados com as dispersões sintetizadas resultantes do planeamento de experiências.

Nível	Fator A	Fator B	Fator C	Fator D	Fator E
1	31,5	30,4	33,4	36,1	31,6
2	33,4	35,0	32,0	29,3	33,8
3	30,7	–	–	–	–
4	35,3	–	–	–	–
Mínimo	35,3	30,4	32,0	29,3	33,8
Máximo	30,7	35,0	33,4	36,1	31,6
$ \Delta $	4,7	4,5	1,4	6,8	2,3

$$A_1 = \frac{\text{valor brilho}_{(\text{fator A nível 1})} + \text{valor brilho}_{(\text{fator A nível 2})}}{2} = \frac{32,2 + 30,8}{2} = 31,5 \quad (\text{equação 4.7})$$

Adicionalmente, ainda na Tabela 4.20, listam-se os valores mínimos e máximos para cada fator e a respetiva diferença. Assim, verifica-se que os fatores com mais impacto no brilho, isto é, aqueles em que a diferença entre o valor máximo e mínimo é maior, são a quantidade de monómero reticulante (fator A), a sua localização (fator B) e a composição monomérica da fase rígida (fator D). Graficamente, podemos visualizar estas tendências representando os valores médios para cada fator e nível (Figura 4.18). Aqui, o declive de cada linha dá-nos o impacto de cada fator, naturalmente com as mesmas conclusões da análise da diferença entre o valor mínimo e o valor máximo.

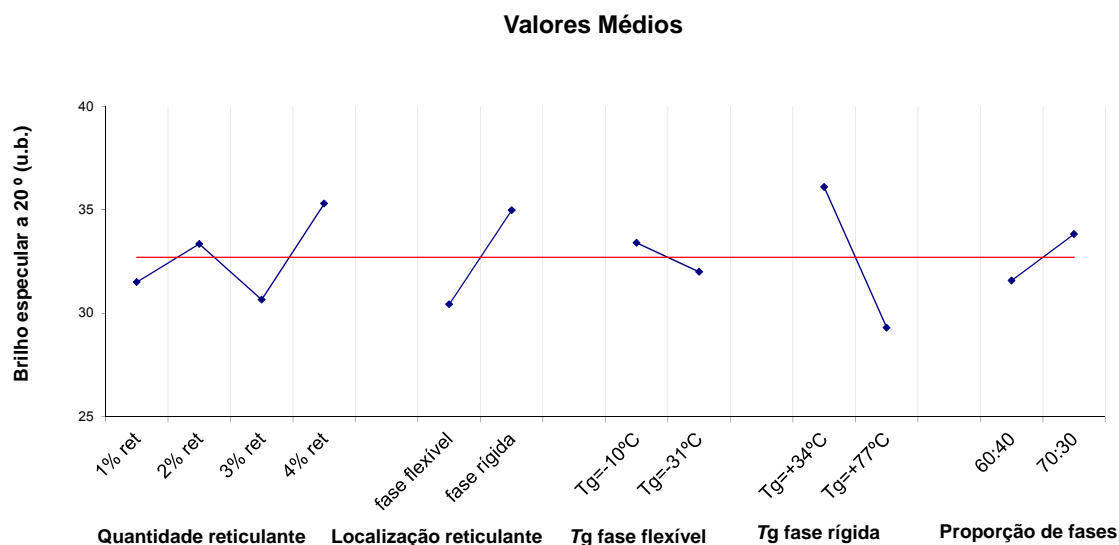


Figura 4.18 – Análise gráfica da tabela de respostas do parâmetro brilho especular obtidos com os revestimentos formulados com as dispersões resultantes do planejamento de experiências.

A tendência observada para a localização do reticulante pode ser explicada pela ausência de reticulante na fase flexível permitir uma filmificação mais eficaz e portanto geradora de mais brilho. Por outro lado, uma fase rígida com menor T_g também reduzirá as irregularidades da superfície do filme, aumentando o brilho. Já o aumento do teor de reticulante, além de não apresentar uma evolução de brilho consistente, não é de fácil interpretação, uma vez que um maior teor de reticulante, sobretudo na fase flexível poderia contribuir para um aumento das irregularidades da superfície.

Pretendendo obter níveis de brilho tão altos quanto possível, segundo a Figura 4.18, deverão ser selecionadas as condições que em cada fator corresponde ao valor mais elevado. Ou seja: 4% de monómero reticulante; localizado na fase rígida; fase flexível com $T_g = -10\text{ °C}$; fase rígida com $T_g = +34\text{ °C}$; e utilizando uma partição entre as diferentes fases de 70:30. Curiosamente, estas condições correspondem exatamente a uma das experiências entretanto realizada, a dispersão 23. Não se verificando esta coincidência do ensaio já ter sido realizado, o passo seguinte seria efetuar um ensaio utilizando as condições de polimerização ótimas e verificar se os resultados eram de facto os mais elevados em termos de brilho.

Por outro lado, todas as dispersões com morfologia heterogênea resultantes do desenho de experiências permitem formular revestimentos com elevada resistência ao empilhamento, sendo apenas de notar os valores mais elevados obtidos para as dispersões 21 e 23. Esta é uma das características fundamentais quando se consideram de revestimentos de elevado desempenho e bastante bem conseguida na maioria das vezes que se utiliza dispersões com morfologia heterogênea. As dispersões para as

quais não são apresentados os valores numéricos de empilhamento correspondem a um valor real de zero, o que significa que as superfícies dos provetes em contacto se destacam apenas com o seu manuseamento (ver Tabela 4.19).

De acordo com a análise gráfica dos valores médios de empilhamento (ver Figura 4.19), verifica-se que a combinação ótima para a obtenção de elevada resistência ao empilhamento corresponde à introdução de 2% de monómero reticulante na fase flexível e que as T_g das fases flexível e rígida deverão ser de -10 °C e $+77\text{ °C}$, respetivamente, e a partição entre fases mais indicada será a de 60:40.

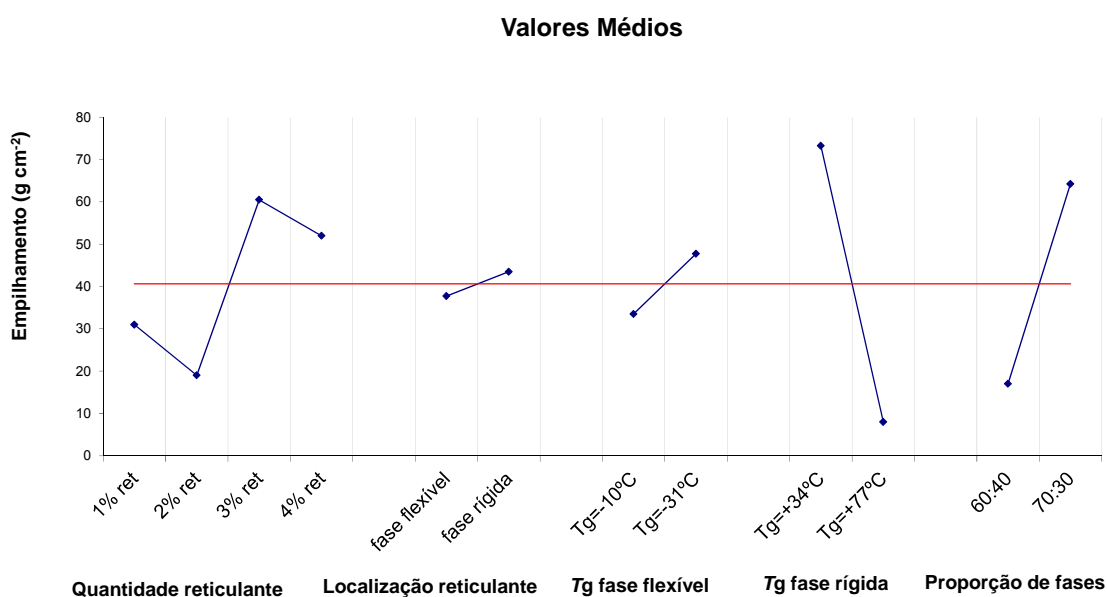


Figura 4.19 – Análise gráfica da tabela de respostas do parâmetro empilhamento obtidos com os revestimentos formulados com as dispersões resultantes do planeamento de experiências.

Assim, comparando os requisitos necessários para a obtenção de elevada resistência ao empilhamento e simultaneamente de elevado brilho, verifica-se que são totalmente diferentes. Contudo, é possível concluir que para a obtenção do máximo de brilho as composições monoméricas (isto é, as T_g) deverão ser mais próximas e a partição entre fases mais extrema (70:30) *versus* a obtenção de revestimentos com maior resistência ao empilhamento em que a relação deverá ser o oposto (composições mais extremadas e partição de fases mais equivalente).

As diferentes composições testadas de modo a variar a T_g das diferentes fases poliméricas poderão naturalmente ter impacto na dureza dos esmaltes. Na Figura 4.20 são apresentados os resultados obtidos e por comparação verifica-se que as dispersões sintetizadas permitem em alguns casos a obtenção de revestimentos substancialmente mais duros relativamente aos esmaltes existentes no mercado (ver Figura 3.3). De uma forma geral, verifica-se ainda que os revestimentos produzidos utilizando a

maioria das dispersões com morfologia heterogénea permitem obter valores de dureza superiores aos obtidos utilizando as dispersões 1 e 2.

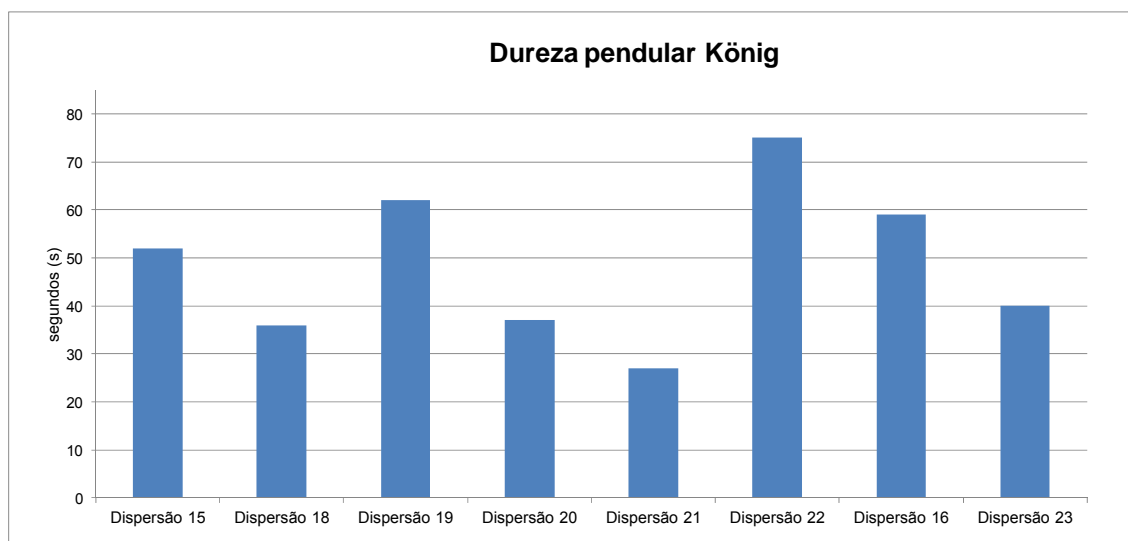


Figura 4.20 – Resultados de dureza pendular König obtidos nos esmaltes aquosos preparados utilizando as dispersões aquosas poliméricas sintetizadas.

Os látexes que conferem melhor desempenho são as dispersões 19, 22 e 16, cujos polímeros da fase rígida possuem uma T_g (teórica) mais elevada (+77 °C). Curiosamente, a dispersão 18, que também possui a sua fase polimérica rígida com T_g (teórica) de +77 °C origina um produto formulado com dureza significativamente inferior. Uma possível explicação para tal facto poderá estar relacionada com a quantidade/localização do monómero reticulante. Mais uma vez, o facto de se estar a trabalhar com polímeros multifásicos poderá coadjuvar na medida em que o polímero de fase rígida poderá contribuir para o aumento de dureza global dos látexes.

De forma a estudar um eventual impacto da variação da quantidade de monómero reticulante no aumento da resistência química foram comparados os esmaltes preparados com as diferentes dispersões (ver Figura 4.21), verificando-se que o esmalte com melhor desempenho corresponde ao produto preparado com a dispersão 23.

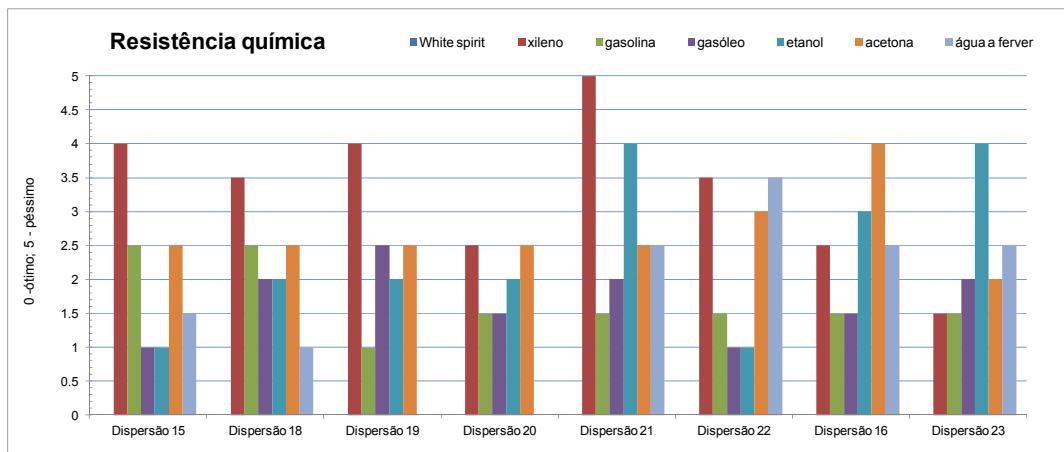


Figura 4.21 – Comparação de resultados obtidos no teste de resistência química nos esmaltes aquosos preparados utilizando as dispersões aquosas poliméricas sintetizadas.

Por outro lado, de modo a avaliar a resistência dos esmaltes aquosos à nódoa, como por exemplo após contacto com produtos alimentares, testou-se a resistência à nódoa (ver Figura 4.22). De um modo geral verifica-se que os revestimentos formulados apresentam um desempenho bastante inferior quando comparados com os produtos de mercado (Figura 3.5) que são bastante bons. Por outro lado, observa-se também uma diminuição da resistência à nódoa dos revestimentos quando se transita de sistemas com morfologia homogénea (ver Figura 4.13) para morfologia heterogénea (ver Figura 4.22). Uma possível explicação para este comportamento diferente poderá residir no facto de nos sistemas com morfologia heterogénea, a superfície ser mais hidrofóbica e flexível permitindo uma melhor penetração dos contaminantes. A este facto poderá ainda estar associado um processo de migração do emulsionante para a superfície que poderá também agravar o desempenho destas dispersões. Para confirmar estas hipóteses um possível estudo futuro seria a determinação do ângulo de contacto e nanoidentificação destas dispersões.

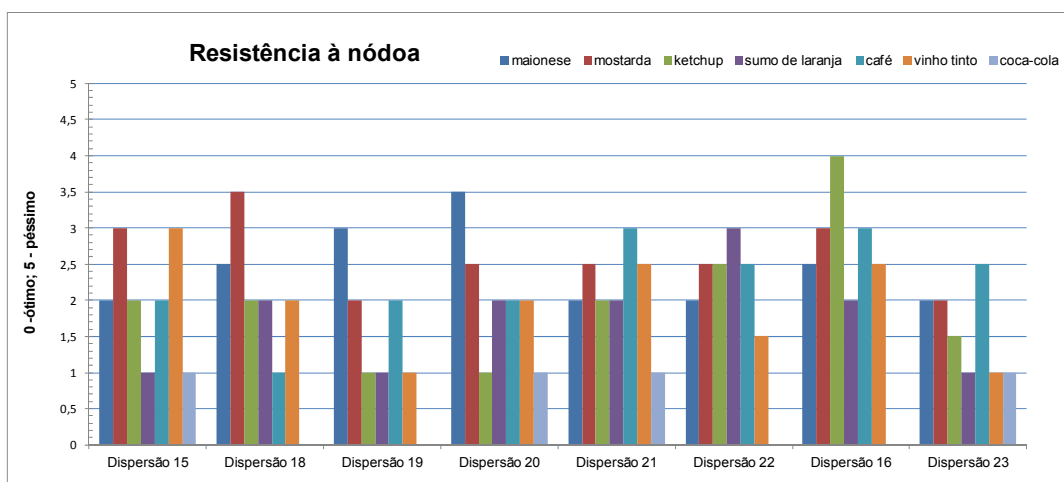


Figura 4.22 – Resultados de resistência à nódoa (após remoção com lenço papel seco) obtidos para os esmaltes aquosos preparados com as dispersões aquosas poliméricas sintetizadas.

Do estudo de planeamento de experiências selecionou-se a formulação da dispersão 23 como sendo a mais promissora na otimização do brilho. Ainda que esta não seja a melhor solução relativamente à resistência ao empilhamento, permite um compromisso aceitável. Assim, e de modo a confirmar os dados experimentais anteriormente obtidos (para a dispersão 1 e 2) onde se conseguiu uma ligeira melhoria da resistência ao empilhamento, recorreu-se à funcionalização da formulação da dispersão 23 com VTMS. Os resultados obtidos podem ser consultados na Tabela 4.21.

Tabela 4.21 – Caracterização da dispersão 24.

Características	Dispersão 24
Proporção entre fases flexível:rígida	70:30
$T_g(\text{flexível})/T_g(\text{rígida})$ (°C)	-10/+34
Localização do monómero reticulante AAEM	Rígida
Quantidade* de monómero reticulante AAEM	4%
Introdução de 0,5% VTMS**	sim
Resíduo sólido (%)	47,4
Viscosidade Brookfield (mPa.s)	254
Temperatura mínima de formação de filme (°C)	5
Tamanho médio de partícula do núcleo (nm) / σ_g	91/1,3
Tamanho médio de partícula final (nm) / σ_g	97/1,3
Tamanho médio de partícula final teórico (nm)	103
Resíduo ao peneiro (%)	<0,02
Resistência termomecânica (min/°C)	>30/40

* calculada relativamente à % monomérica da respetiva fase

** calculada relativamente ao total de dispersão

Os resultados obtidos são satisfatórios, se bem que o tamanho médio de partícula ficou um pouco abaixo do teórico, para uma morfologia heterogênea o que poderá ser sinónimo da formação de algumas novas partículas aquando da adição da segunda pré-emulsão. De seguida foi efetuada a caracterização por STEM no sentido de tentar esclarecer a morfologia do látex (ver Figura 4.23).

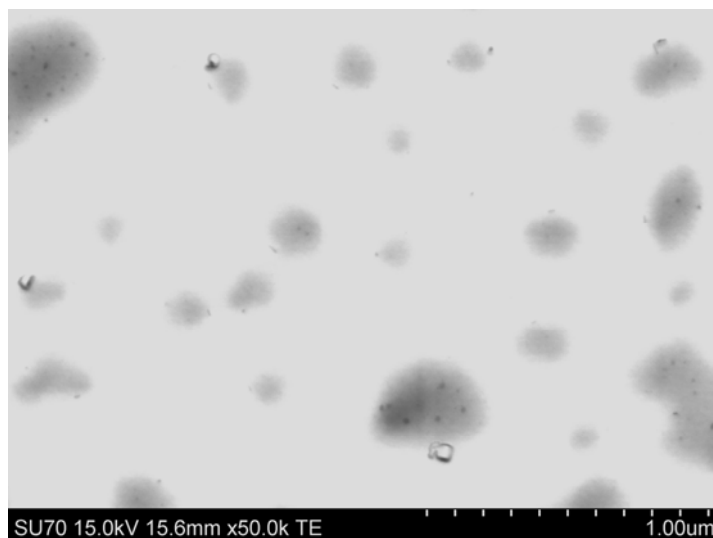


Figura 4.23 – Imagem de SEM em modo de transmissão da dispersão 24.

A caracterização por STEM não permite extrair conclusões quanto à morfologia da dispersão 24. Uma possível causa para a fraca distinção das diferentes fases poderá estar diretamente relacionada com a preparação da amostra, pois tratando-se de polímeros acrílicos a sua baixa densidade eletrônica é responsável por um reduzido contraste eletrônico. Por esse motivo, é comum nestes casos, adicionar agentes de contraste, por exemplo compostos inorgânicos (ósmio e rutênio), de modo a melhorar a resolução das imagens e a distinção entre as diferentes fases [Sundberg e Durant, 2003].

Assim, foi efetuada a caracterização mais detalhada por FTIR – ATR, ^1H – NMR e DSC, do produto obtido através do ensaio otimizado. Após liofilização, a dispersão 24 apresenta um aspeto gomoso conforme se pode confirmar pela observação da Figura 4.24a, bastante diferente do observado para as dispersões 1 e 2 que após este processo deram origem a um pó branco – ver Figuras 4.1a e 4.2a. Tal diferença de estado físico após liofilização da dispersão heterogênea poderá ser devida à morfologia (localização das fases rígida e flexível) e/ou eventual efeito de reticulação.

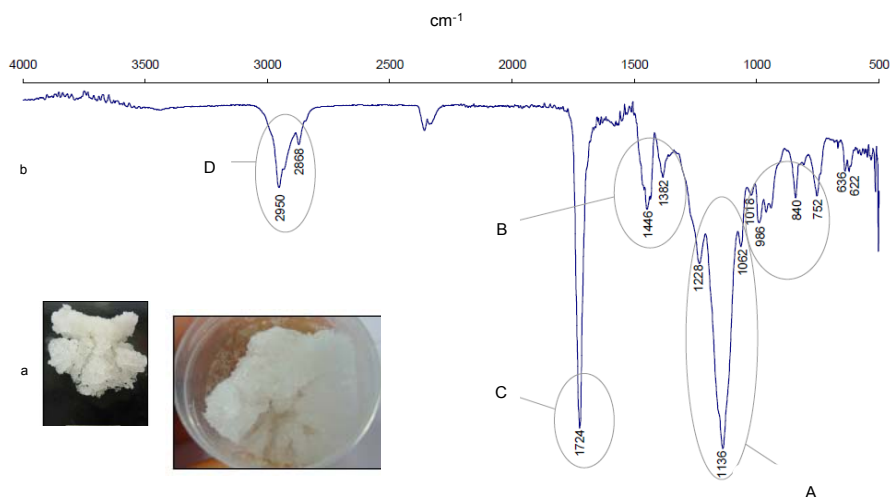


Figura 4.24 – a) Aspetto da amostra após liofilização; b) espectro de FTIR – ATR da dispersão 24.

A análise por FTIR – ATR da dispersão 24 apresenta as seguintes bandas: zona A: vibrações de deformação axial de C–O–C (1062 – 1228 cm⁻¹); zona B: vibrações de deformação angular de C–H dos grupos CH₃ (1382 – 1446 cm⁻¹); zona C: vibração de deformação axial das ligações C=O (1724 cm⁻¹); e a zona D: vibrações de deformação axial das ligações C–H de grupos CH₂ e CH₃ (2868 – 2950 cm⁻¹). A presença das vibrações de C=O identifica o grupo característico dos dois monómeros e a ausência de vibrações relativas às ligações C=C dos monómeros principais a 1640 cm⁻¹ confirma a sua polimerização [Chen e colaboradores, 2006].

Relativamente à caracterização por ¹H – NMR o espectro obtido para a dispersão 24 pode ver visualizado na Figura 4.25:

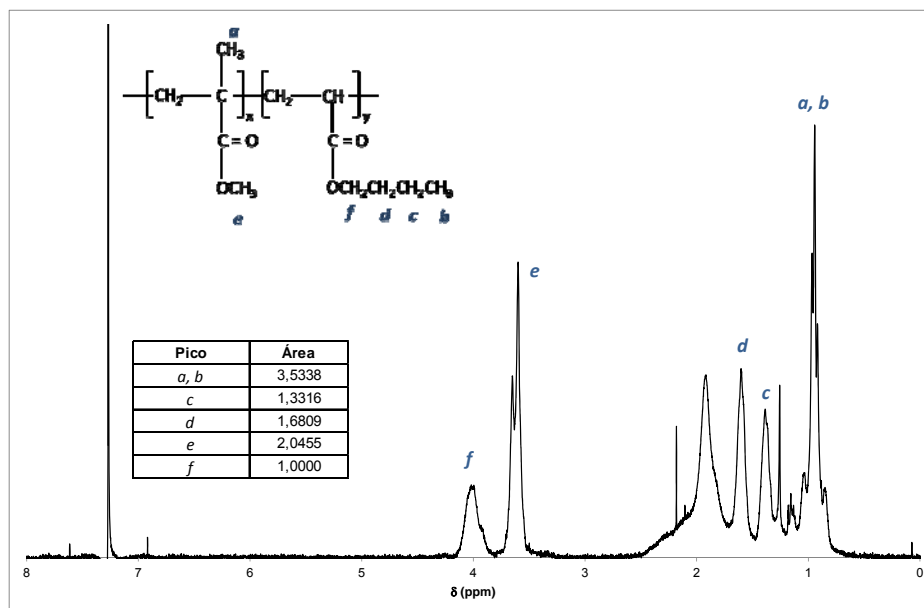


Figura 4.25 – Espectro de ^1H – NMR da dispersão 24.

À semelhança da análise dos espectros de ^1H – NMR obtidos para as dispersões 1 e 2 (ver Figuras 4.3 e 4.4) no espectro da dispersão 24 observam-se também picos a 3,6 e 4,0 ppm com áreas muito semelhantes. Além disso, mantendo a composição molar global de 42% de acrilato de butilo e 58% de metacrilato de metilo, pode-se concluir que ocorreu polimerização completa dos dois monómeros também na dispersão com morfologia heterogênea. Por outro lado, a análise por DSC é, no caso da dispersão 24, muito importante no sentido de verificar se há registo de dois valores de T_g distintos (ver Figura 4.26).

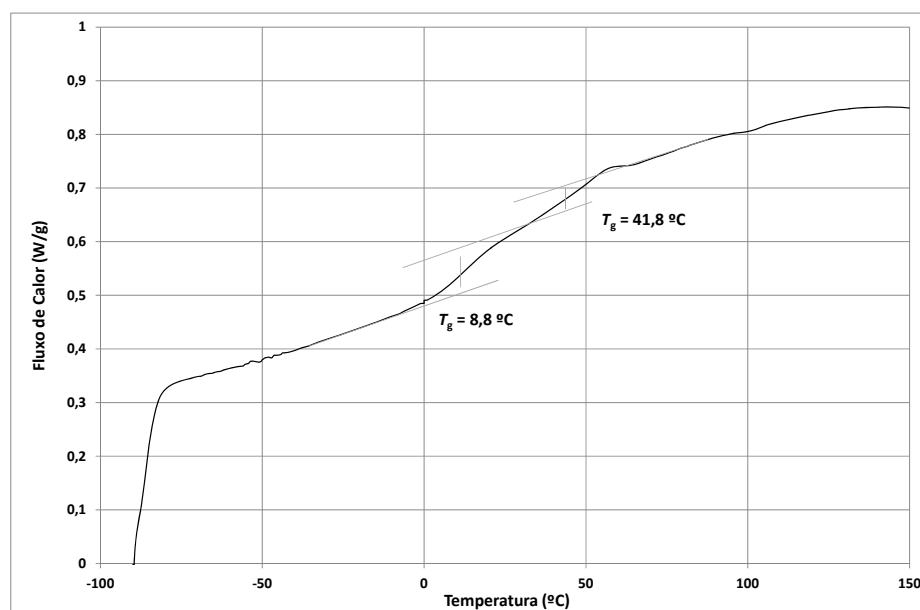


Figura 4.26 – Termograma de DSC obtido a partir da dispersão 24.

Efetivamente o termograma apresenta dois valores de T_g diferentes, a $+9\text{ }^\circ\text{C}$ e $+42\text{ }^\circ\text{C}$, e mais uma vez se verifica alguma discrepância com os valores previstos pela equação de Fox que são de $-10\text{ }^\circ\text{C}$ e $+34\text{ }^\circ\text{C}$. De notar que a dispersão 24 foi preparada utilizando o monómero funcional AAEM que poderá contribuir para a ocorrência de reações secundárias tendo como consequência o aumento dos valores das duas T_g reais do látex. Adicionalmente, o látex 24 é estabilizado recorrendo à utilização de pequenas quantidade de monómeros ácidos (ácido acrílico e metacrílico) que poderão aumentar também os valores de T_g experimentais.

De modo a avaliar o impacto da utilização dos monómeros funcionais AAEM e VTMS sobre as propriedades de superfície, foi determinado o ângulo de contacto em que mais uma vez o líquido testado foi a água e o sólido é constituído por um filme de polímero seco preparado utilizando a dispersão 24. Relativamente aos valores obtidos para as dispersões com morfologia homogénea (dispersões 1 e 2) verifica-se um grande aumento do valor do ângulo de contacto obtido para a dispersão 24 (ver Tabela 4.22).

Tabela 4.22 – Valores de ângulo de contacto obtidos com as dispersões aquosas 1, 2 e 24.

Dispersão	Ângulo de contacto ($^\circ$) (água – polímero)
Dispersão 1	32
Dispersão 2	45
Dispersão 24	86

Pode-se assim dizer que o filme da dispersão 24 é bastante mais hidrofóbico do que os filmes das dispersões 1 e 2. Para tal poderão estar a contribuir a presença dos monómeros funcionais e a própria morfologia heterogénea da dispersão 24. De maneira a confirmar tais resultados foi efetuada a caracterização por AFM e a imagem obtida pode ser visualizada na Figura 4.27:

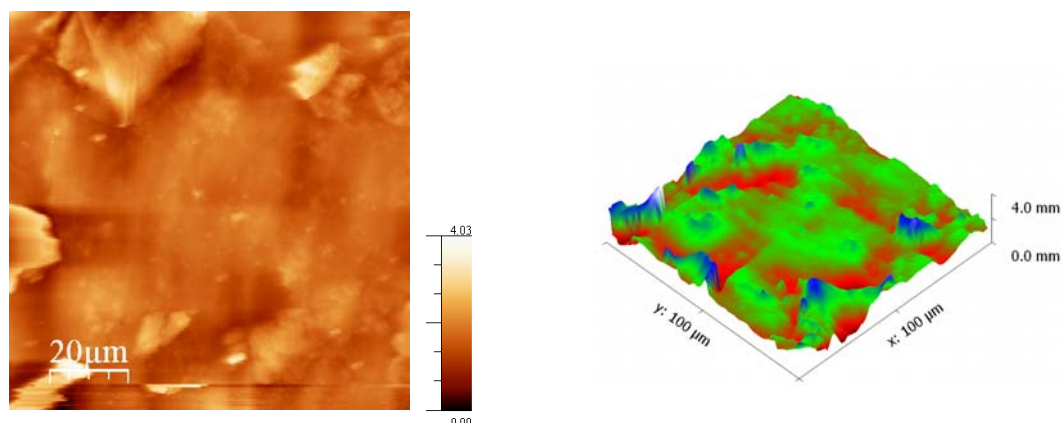


Figura 4.27 – Imagem de AFM do filme da dispersão 24.

Da análise dos resultados obtidos por AFM para a dispersão 24 verifica-se um ligeiro aumento da medida de rugosidade de superfície ($RMS\ Roughness = 0,3950$) relativamente aos filmes preparados com as dispersões 1 e 2 com morfologia homogênea ($0,3484$ e $0,3639$, respetivamente). No entanto, esta diferença não é significativa. Assim, tal como antes observado para a comparação entre as dispersões 1 e 2, as diferenças de ângulo de contacto observadas estarão relacionadas com diferentes composições químicas médias das superfícies. De notar que, enquanto a adição de 0,5% de VTMS aumentou o ângulo de contacto em 13° , a diferenciação da superfície entre zonas mais ricas em acrilato de butilo e outras em metacrilato de metilo causada pela morfologia heterogênea aumenta o ângulo de contacto em 41° . A não filmificação da família de polímero mais rica em metacrilato de metilo deverá aumentar a composição superficial em acrilato de butilo, uma vez que a fase polimérica mais rica em ABu filmifica. Assim, a superfície será em média mais rica em acrilato de butilo do que a composição global da mistura de polímeros, provocando o aumento de ângulo de contacto. De referir que o filme das dispersões utilizado para a determinação do contacto foi o mesmo que foi utilizado na obtenção das imagens por AFM.

Conforme tem sido a metodologia deste trabalho, foi preparado o esmalte aquoso com a dispersão 24 e caracterizado sendo os resultados obtidos apresentados na Tabela 4.23.

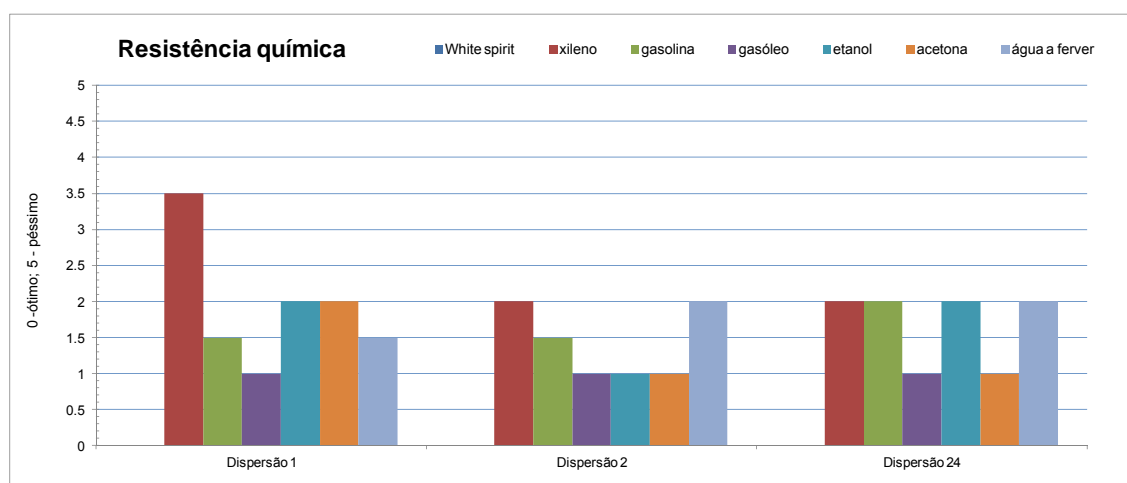
Tabela 4.23 – Caracterização do esmalte aquoso preparado com a dispersão 24.

Características	Esmalte Aquoso 24
Brilho especular (u.b.)	
≤ 20°	51,8
≤ 60°	84,0
Dureza pendular de König (s; 14 dias)	41
Empilhamento (g cm⁻²)	
1 kg/1 h	d.m.*
1 kg/2 h	<50

*d.m. – destaca à mão

Da análise da Tabela 4.23 pode concluir-se que os resultados são bastante interessantes na medida em que a introdução do monómero funcional VTMS, ainda que na forma de adição final, permitiu aumentar significativamente o nível de brilho e simultaneamente uma melhoria da resistência ao empilhamento. De notar ainda que esta introdução não teve influência na dureza do revestimento mantendo-se esta praticamente constante. Uma hipótese possível seria aumentar o teor de VTMS contudo, esta via não foi seguida pois o impacto em termos de custo é uma condicionante a ter em conta.

Por outro lado procedeu-se à caracterização do esmalte aquoso relativamente à resistência química e à nódoa bem como a aderência ao substrato. No que respeita à resistência química, e comparativamente com as dispersões com morfologia homogénea (dispersões 1 e 2) verifica-se que não existe uma melhoria significativa por parte da dispersão 24 relativamente à dispersão 2 (ver Figura 4.28).

**Figura 4.28** – Comparação de resultados obtidos no teste de resistência química dos esmaltes preparados com as dispersões 1, 2 e 24.

Relativamente à resistência à nódoa os resultados obtidos para a dispersão 24 são comparados com as dispersões 1 e 2 (Ver Figura 4.29):

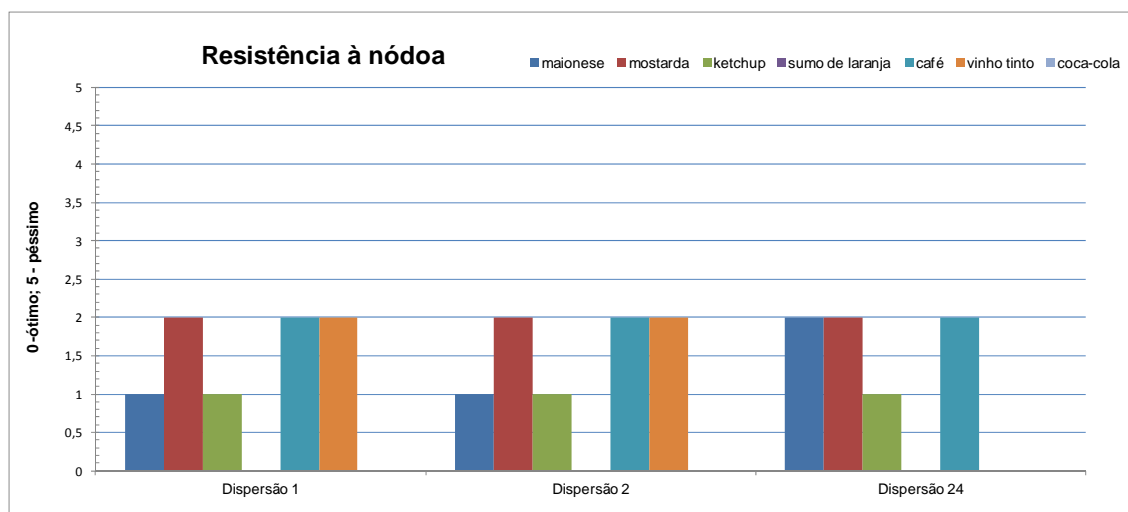


Figura 4.29 – Comparação de resultados obtidos no teste de resistência à nódoa dos esmaltes preparados com as dispersões 1, 2 e 24.

Da análise da Figura 4.29 verifica-se que a dispersão 24 apresenta resultados ao mesmo nível das dispersões 1 e 2 na remoção de nódoas de café e mostarda. Relativamente aos produtos de mercado quaisquer das dispersões sintetizadas apresentam resultados inferiores pelo que deverão ser efetuados estudos de otimização deste parâmetro (ver 4.3).

Por outro lado, avaliando a aderência em húmido ao substrato da dispersão 24 e comparando com as dispersões com morfologia homogênea verifica-se que esta apresenta um desempenho semelhante ao da dispersão 2 também pós-funcionalizada com trimetoxi(vinil)silano (ver Figura 4.30).

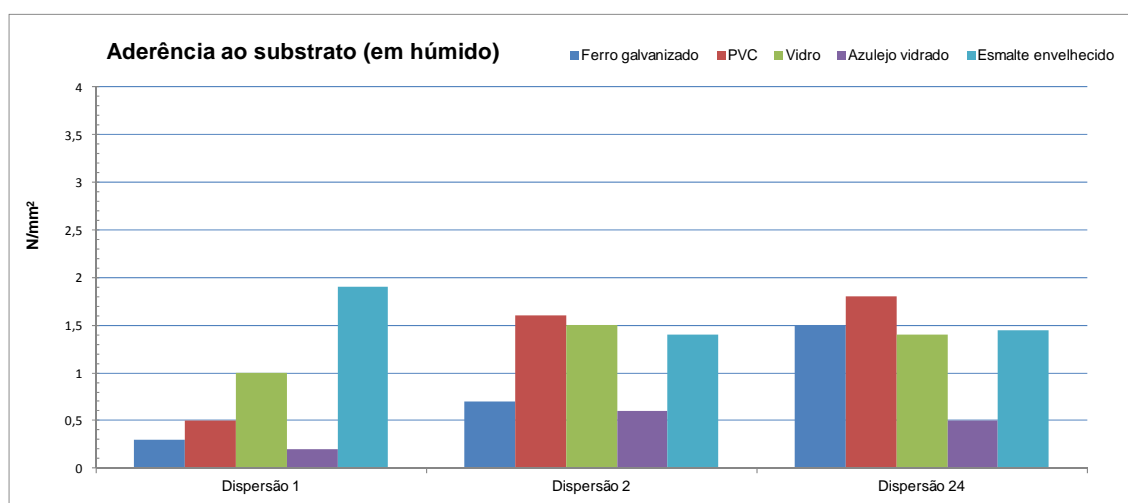


Figura 4.30 – Comparação de resultados obtidos no teste de aderência (em húmido) dos esmaltes preparados com as dispersões 1, 2 e 24.

Desta forma verifica-se que os fatores que influenciam as características fundamentais como o brilho e a resistência ao empilhamento podem estar diretamente relacionadas com a morfologia das partículas. Efetivamente verificou-se experimentalmente que a passagem da morfologia homogénea para heterogénea permite formular produtos com maior resistência ao empilhamento, possivelmente fruto da existência de uma fase polimérica rígida.

Por sua vez, verificou-se uma descida abrupta dos níveis de brilho em resultado da alteração do tipo de morfologia. De acordo com os resultados obtidos parece haver uma relação inversamente proporcional entre a resistência ao empilhamento e o brilho dos revestimentos. Assim, o brilho é conseguido devido à filmificação da fase polimérica flexível que deverá ser suficientemente macia para permitir a perfeita coalescência entre partículas conduzindo à formação de um filme homogéneo. Contudo, a existência de uma fase polimérica rígida responsável por conferir ao revestimento elevada resistência ao empilhamento dificulta a formação do filme de forma homogénea devido à sua temperatura de formação de filme ser bastante superior.

4.3. Modificação das dispersões aquosas de polímeros para propriedades especiais de aplicação

Uma outra forma de aumentar a resistência à captação de nódoa dos ligantes utilizados em revestimentos de elevado desempenho é a modificação das propriedades de afinidade com as nódoas. No presente trabalho foram estudados dois aditivos existentes no mercado: o aditivo antinódoa 1 (carbonato de zircónio e amónia) e o aditivo antinódoa 2 (zirconato de amónia). Tratando-se neste subcapítulo da modificação das dispersões com vista à sua aplicação em revestimentos com elevada resistência à nódoa, os látexes preparados foram testados numa formulação específica para este efeito, isto é numa tinta antinódoa em vez dos habituais esmaltes aquosos.

À semelhança do que foi realizado aquando da funcionalização das dispersões, começou-se por estudar o seu efeito na dispersão com morfologia homogénea. De seguida e após a seleção do aditivo antinódoa este foi testado numa formulação de látex com morfologia heterogénea. Esta foi preparada partindo da dispersão 24 com a pós-adição do aditivo 2. Os resultados obtidos podem ser consultados na Tabela 4.24.

Tabela 4.24 – Resultados obtidos na modificação de dispersões com morfologia homogénea e heterogénea.

CARACTERÍSTICAS	PRODUTO			
	Dispersão 25	Dispersão 26	Dispersão 27	Dispersão 28
Morfologia	Homogénea	Homogénea	Homogénea	Heterogénea (flexível:rígida)
Aditivo antinódoa*	Sem aditivo	3% de aditivo antinódoa 1	3% de aditivo antinódoa 2	3% de aditivo antinódoa 2
Monómero reticulante**	Sem monómero	Sem monómero	Sem monómero	4% de AAEM na fase rígida
Resíduo sólido (%)	44,3	43,7	45,3	43,2
Viscosidade Brookfield (mPa.s)	97	68	63	27
Temperatura mínima de formação de filme (°C)	9	0	10	4
Tamanho médio de partícula final (nm) / σ_g	84/1,3	88/1,4	95/1,4	130/1,3
Resíduo ao peneiro (%)	<0,20	<0,02	<0,02	<0,02
Resistência termomecânica (min/°C)	>30/45	15/57	>30/52	>30/49

* calculada relativamente ao total de dispersão

** calculada relativamente à % monomérica da respetiva fase

Da análise dos resultados verifica-se que a nível de TMFF os aditivos testados têm comportamentos bastante diferentes sendo que o aditivo 1 (dispersão 26) promove uma diminuição do valor de TMFF relativamente ao aditivo 2 (dispersão 27) que tem tendência a manter o valor relativamente à dispersão homogénea de referência (dispersão 25). Relativamente ao tamanho de partícula, o aditivo 2 parece originar látexes com um TMP superior mas ainda dentro de valores aceitáveis. Contudo, quando se transita para a análise das dispersões com morfologia heterogénea verifica-se um impacto bastante significativo no TMP (dispersão 28).

Relativamente ao desempenho, este pode ser avaliado analisando as Figuras 4.31, 4.32 e 4.33 relativas aos resultados obtidos em que foi testada a resistência à nódoa, consoante o tipo de remoção da nódoa aplicado (remoção com lenço seco, com pano húmido e com detergente amoniacal). Pela análise da Figura 4.31 pode-se verificar que a dispersão 27 (dispersão homogénea com aditivo 2) é a dispersão com melhor desempenho.

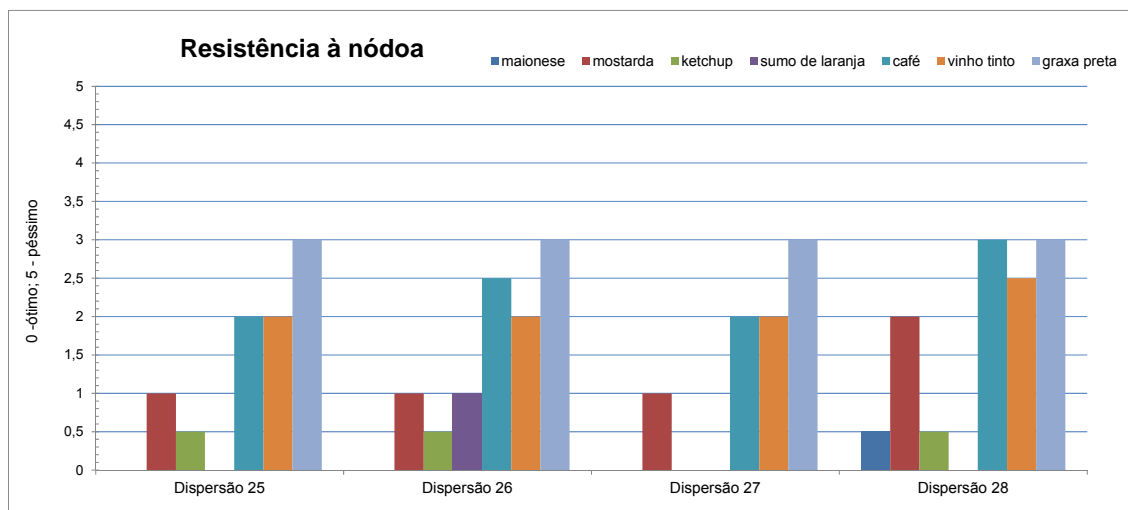


Figura 4.31 – Resultados de resistência à nódoa (remoção com papel seco) obtidos nas tintas antinódoa utilizando as dispersões aquosas poliméricas sintetizadas.

Continuando o procedimento de limpeza e recorrendo a um pano húmido os resultados obtidos são apresentados no Figura 4.32 onde as dispersões apresentam um comportamento semelhante.

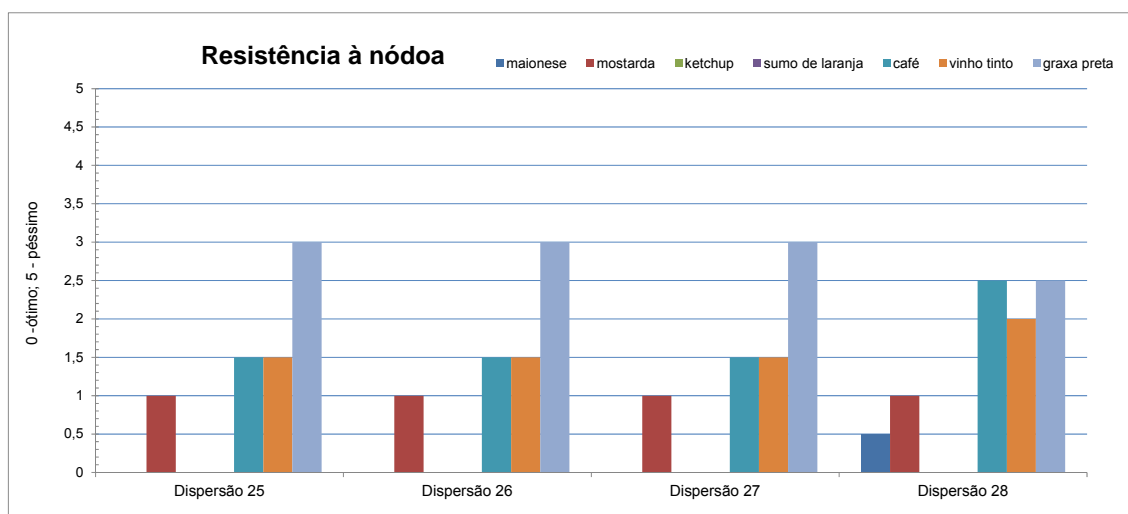


Figura 4.32 – Resultados de resistência à nódoa (remoção com pano húmido) obtidos nas tintas antinódoa utilizando as dispersões aquosas poliméricas sintetizadas.

Por fim e analisando os diferentes desempenhos após remoção das nódoas com detergente amoniacal verifica-se um comportamento muito semelhante entre as dispersões 25, 26 e 27, pelo que a vantagem da utilização do aditivo antinódoa neste caso (limpeza com pano com detergente) se revela inexistente (ver Figura 4.33).

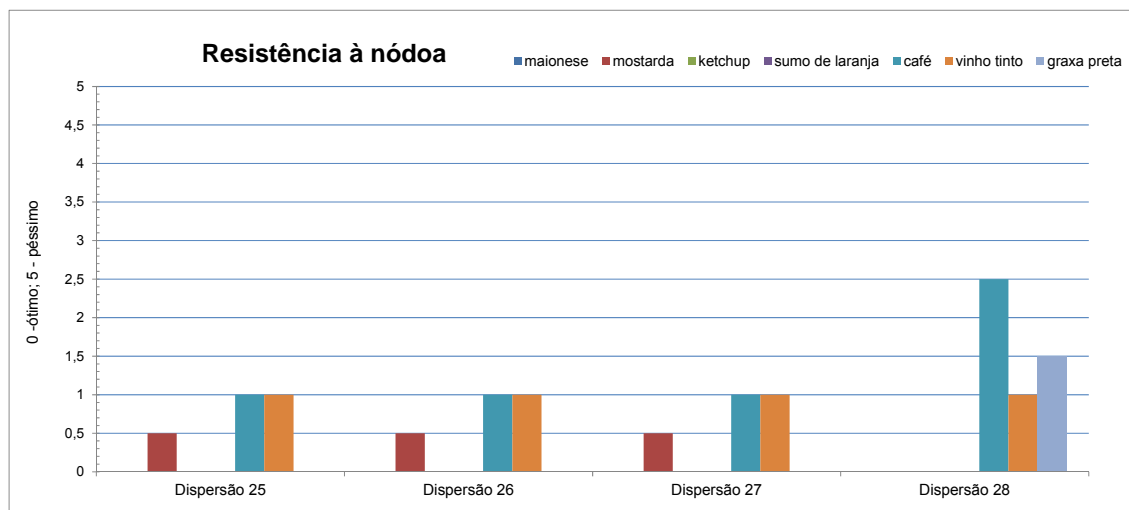


Figura 4.33 – Resultados de resistência à nódoa (remoção com pano húmido e detergente de limpeza) obtidos nas tintas antinódoa utilizando as dispersões aquosas poliméricas sintetizadas.

De notar que o facto de se passar de morfologia homogénea para morfologia heterogénea neste caso também não apresenta qualquer tipo de mais-valia. O que efetivamente parece ter valor acrescentado no aumento da resistência à nódoa é a utilização de uma formulação de tinta antinódoa pois permite a sua remoção com pano húmido com detergente amoniacal sem deixar marcas no substrato após lavagem.

Desta forma, surge o interesse em procurar outras vantagens para a utilização da formulação antinódoa. Assim, sendo estes revestimentos apropriados sobretudo para aplicação em paredes de interior e sendo comum recorrer a este tipo de tinta em recintos frequentados por crianças procedeu-se ao teste da resistência à nódoa por marcadores e canetas (ver Figura 4.34).

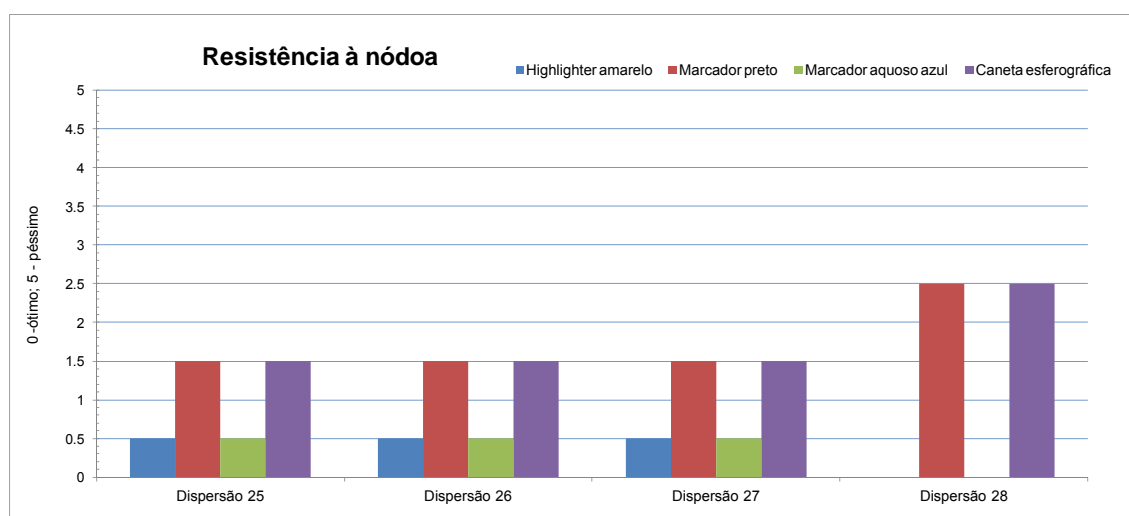


Figura 4.34 – Resultados de resistência à nódoa (com diferentes tipos de agentes) obtidos nas tintas antinódoa utilizando as dispersões aquosas poliméricas sintetizadas.

Da análise da Figura 4.34 é possível verificar que relativamente à resistência às nódoas de marcador preto e de caneta esferográfica, não existe vantagem na adição de aditivos ou variação de morfologia. Porém, no caso particular das nódoas provocadas por marcador amarelo e marcador aquoso azul sobre os filmes preparados com a dispersão 28 (morfologia heterogénea com aditivo antinódoa 2) a sua remoção é 100% eficaz.

Desta forma, pode-se afirmar que no presente capítulo foi possível obter uma formulação de uma dispersão aquosa com morfologia heterogénea com boas propriedades quando preparado o esmalte aquoso, sobretudo em termos de resistência ao empilhamento conseguindo-se com a dispersão 24 um compromisso satisfatório entre a resistência ao empilhamento e o nível de brilho. Relativamente às propriedades antinódoa os resultados obtidos podem ser considerados satisfatórios, ainda, que inferiores aos produtos existentes no mercado.

Contudo, é de notar que não foram efetuados quaisquer trabalhos de otimização da formulação de esmalte aquoso que pode também ser determinante, em diferentes características dos revestimentos como é o caso da resistência à nódoa (introdução de aditivos na própria tinta que conferem diminuição de captação de sujidades ou utilização de óxido de zinco) e do brilho (por exemplo a simbiose entre o sistema de estabilização das dispersões aquosas com o sistema de controlo reológico do esmalte é fundamental para a obtenção de produtos estáveis e com elevados níveis de brilho). Estes estudos e outros poderão ser desenvolvidos em trabalhos futuros. Todavia, é de referir que, geralmente é o próprio produtor de tintas que procede à otimização das suas formulações de modo a estas serem comercialmente competitivas e com elevado nível desempenho.

CAPÍTULO 5 – UTILIZAÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS OBTIDAS DE FONTES RENOVÁVEIS

5.1. Dispersões aquosas de polímeros com morfologia homogénea	129
5.2. Dispersões aquosas de polímeros com morfologia heterogénea	134

CAPÍTULO 5 – UTILIZAÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS OBTIDAS DE FONTES RENOVÁVEIS

Tal como referido no capítulo 1, um dos principais objetivos deste trabalho é a síntese de dispersões aquosas poliméricas mais amigas do Ambiente e como já foi atrás referido, os emulsionantes usados na estabilização dos látexes apresentam algumas características prejudiciais ao meio Ambiente e vida aquática. De facto, devido às suas propriedades químicas, os emulsionantes podem originar problemas, tais como toxicidade oral, irritações cutâneas e oculares, disrupção endócrina e toxicidade aquática [Cooper e Kavlock, 1997; Chevalier, 2002; Bila e Dezotti, 2007]. Assim, esforços consideráveis têm sido feitos no sentido de desenvolver emulsionantes provenientes de fontes de origem renovável em detrimento dos chamados emulsionantes convencionais (de origem petroquímica) [Deleu e Paquot, 2004; Fernandez e colaboradores, 2005]. Esta tendência prende-se diretamente com o facto dos emulsionantes provenientes de origens renováveis serem biocompatíveis, geralmente de fácil biodegradação e não-tóxicos [Gandini e Balgacem, 2008]. Contudo, os requisitos dos revestimentos de elevado desempenho nem sempre são compatíveis com soluções amigas do Homem e do Ambiente. Por isso, surge a necessidade de desenvolver produtos que permitam a simbiose entre a obtenção de características/propriedades de qualidade superior e o respeito pelo Homem e Meio Ambiente.

No sentido de procurar soluções capazes de responder ao desafio acima descrito, foi efetuada uma pesquisa sobre os emulsionantes aniónicos e não iónicos existentes no mercado e foram testadas algumas das alternativas disponíveis. De modo a conhecer a sua composição, já que muitas vezes os próprios produtores não a divulgam, os emulsionantes foram caracterizados por ^1H – NMR e por FTIR com o apoio dos técnicos do Departamento de Química e do CICECO¹ na Universidade de Aveiro cujos resultados se encontram no anexo. De notar que os emulsionantes F, G e H não foram caracterizados pois o fabricante fornece a informação necessária.

Tal como já foi discutido no capítulo 2, a concentração micelar crítica (CMC) dos emulsionantes é um parâmetro muito importante quando se pretende utilizá-los na preparação de dispersões poliméricas aquosas. De facto, acima da CMC a solubilidade

¹ CICECO - Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos, Laboratório associado da Universidade de Aveiro.

dos monómeros aumenta pois estes passam a estar parcialmente absorvidos pela região hidrofóbica das micelas [Fujimoto, 1985]. Nesse sentido procedeu-se à determinação da CMC dos emulsionantes selecionados e comparou-se com a CMC do tensioativo usado como referência nas dispersões sintetizadas anteriormente. Este, é um emulsionante aniônico do tipo sulfato com grau de etoxilação médio e apresenta uma $CMC = 9,1 \times 10^{-4} \text{ g mL}^{-1}$. Assim, a partir da alteração de declive das curvas de tensão superficial em função da concentração (ver Figura 5.1) pode-se estimar a CMC dos emulsionantes de origem de fonte renovável testados. Da análise da Figura 5.1 observa-se que os valores de CMC dos diferentes tensioativos “verdes” encontram-se entre 1 e $3 \times 10^{-4} \text{ g mL}^{-1}$ o que significa que estes emulsionantes formam micelas a concentrações de emulsionante inferiores à do emulsionante de referência. Esta observação poderia conduzir a testar os emulsionantes em quantidades inferiores contudo, tal não foi efetuado no presente trabalho uma vez que o emulsionante funciona não só como definidor do número de partículas (e conseqüentemente do tamanho médio de partícula) mas também como estabilizador dos látexes sintetizados.

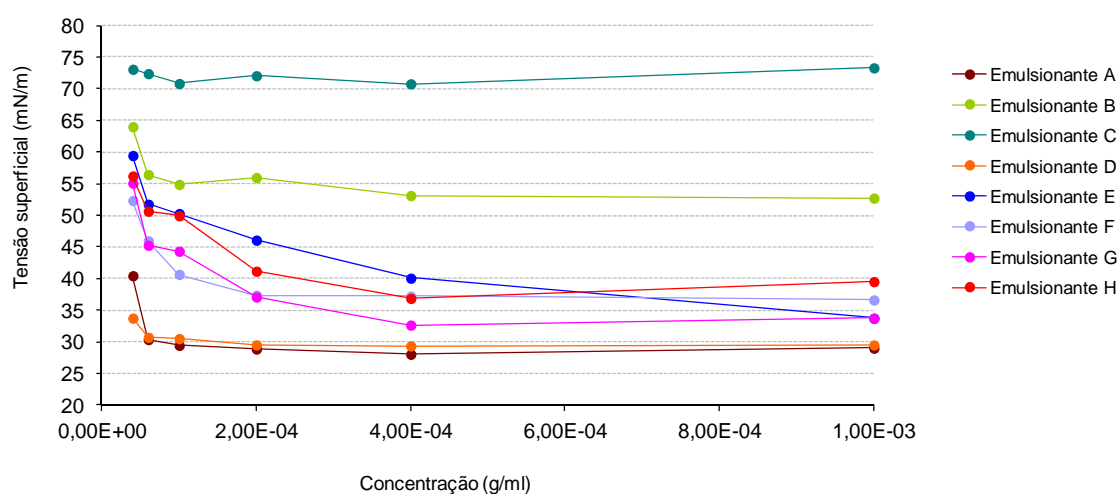


Figura 5.1 – Determinação de CMC dos emulsionantes de origem renovável.

Considerando que na formulação base usada nas diferentes sínteses a concentração de emulsionante na solução inicial é de $1 \times 10^{-2} \text{ g mL}^{-1}$ de emulsionante conclui-se que, para o caso do emulsionante de referência, 91% da sua quantidade está acima da CMC e portanto disponível para a formação de micelas. Para os emulsionantes provenientes de fontes de origem renovável este valor variará entre 97 e 99%. Assim, e dado que em todos os casos a quase totalidade do emulsionante está na forma de micelas, optou-se por utilizar a mesma quantidade mássica de todos os emulsionantes nas diferentes polimerizações.

5.1. Dispersões aquosas de polímeros com morfologia homogénea

Numa primeira fase foram efetuadas polimerizações com substituição de emulsionante nas dispersões com morfologia homogénea para seleção das opções mais promissoras. Os emulsionantes testados são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Emulsionantes testados com origem em fontes renováveis.

Emulsionante	Tipo	Composição	Origem
Emulsionante A	Não iónico	Álcool gordo de cadeia longa com C ₈ – C ₁₆	Derivado da glucose
Emulsionante B	Aniónico	Polissacárido da frutose presente na chicória	Derivado da inulina
Emulsionante C	Aniónico	Tipo Gemini (fosfato)	Derivado da glucose
Emulsionante D	Não iónico	Cadeia linear alquil éter insaturada	Sem informação
Emulsionante E	Aniónico	Octanoato de sódio	Sem informação
Emulsionante F	Aniónico	Álcool gordo de cadeia longa com C ₁₂ – C ₁₄ (grau de etoxilação médio)	Sem informação
Emulsionante G	Aniónico	Álcool gordo de cadeia longa com C ₁₂ – C ₁₄ (grau de etoxilação baixo)	Sem informação
Emulsionante H	Aniónico	Álcool gordo de cadeia longa com C ₁₂ – C ₁₄ (grau de etoxilação médio)	Sem informação

As polimerizações realizadas tiveram por base a fórmula usada na dispersão 1 nas quais se substituiu o emulsionante de origem convencional pelas alternativas atrás referidas em quantidade equivalentes de matéria ativa de tensoativo. Deste modo, foi possível obter uma primeira ideia do impacto de cada um dos emulsionantes dos látexes sintetizados. Os resultados obtidos encontram-se resumidos na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Resultados obtidos nas polimerizações efetuadas com emulsionantes com origem em fontes renováveis.

CARACTERÍSTICAS	PRODUTO							
	Dispersão 25	Dispersão 26	Dispersão 27	Dispersão 28	Dispersão 29	Dispersão 30	Dispersão 31	Dispersão 32
Resíduo sólido (%)	46,4	45,3	46,6	49,0	47,9	47,0	46,6	47,2
Viscosidade Brookfield (mPa.s)	415	41	97	454	31	473	208	343
Temperatura mínima de formação de filme (°C)	14	15	15	14	12	15	14	14
Tamanho médio de partícula (nm)	171	156	845	548	342	74	167	95
Resíduo ao peneiro (%)	0,03	<0,02	0,03	0,03	0,08	<0,02	<0,02	<0,02
Resistência termomecânica (min/°C)	>30/46	>30/45	0	0	>30/43	22/61	0	17/50
Observações	Emulsionante de origem renovável A	Emulsionante de origem renovável B	Emulsionante de origem renovável C	Emulsionante de origem renovável D	Emulsionante de origem renovável E	Emulsionante de origem renovável F	Emulsionante de origem renovável G	Emulsionante de origem renovável H

Da análise geral dos resultados obtidos fica bem demarcada a importância do emulsionante na síntese de dispersões aquosas poliméricas, uma vez que parâmetros fundamentais como o tamanho médio de partícula, a quantidade de produtos secundários formados e a resistência termomecânica apresentam diferenças significativas. Na verdade, tal não é surpreendente uma vez que é o sistema emulsionante que assegura a estabilidade das partículas poliméricas.

Da observação mais detalhada dos resultados obtidos (ver Tabela 5.2) verifica-se que os emulsionantes C (aniónico), D (não iónico) e E (aniónico) dão origem a látexes (dispersões 27, 28 e 29) com tamanhos de partícula muito elevados, bem como com um resíduo ao peneiro insatisfatório.

Relativamente à resistência termomecânica os látexes 27, 28 e 31 apresentam um péssimo resultado, isto é, não têm qualquer resistência quando sujeitas a forças de corte de elevada intensidade, sendo este um fator eliminatório na seleção de látexes apropriados para revestimentos. Tal deve-se ao facto destes produtos serem submetidos a elevadas velocidades durante a dispersão do pigmento no decorrer do processo de fabrico.

A dispersão 26 não foi seleccionada para prosseguir com testes em esmaltes aquosos pois entrou em processo de decomposição por ataque bacteriológico, apesar de terem sido adicionados agentes conservantes. Uma possível razão para tal ocorrência poderá estar relacionada com uma dosagem insuficiente e/ou inadequabilidade do sistema de conservação convencionalmente utilizado. Possivelmente para este tipo de emulsionante (derivado de chicória) é necessário outro tipo/quantidade de agentes de conservantes. De referir que esta otimização não foi efetuada no presente trabalho, podendo ser uma possibilidade em trabalhos futuros.

Em face dos resultados obtidos, apenas as restantes dispersões (25, 29, 30 e 32) foram caracterizadas em mais detalhe. Apesar de não se esperar diferenças muito significativas relativamente aos valores de temperatura de transição vítrea (T_g) uma vez que a composição monomérica das dispersões preparadas utilizando os diferentes emulsionantes foi mantida contante, estas amostras foram analisadas por calorimetria diferencial de varrimento (DSC), e os valores de T_g medidos encontram-se na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Valores de T_g obtidos para os filmes das dispersões preparadas com emulsionantes com origem em fontes renováveis.

Dispersão	T_g (°C)
Dispersão 1	21
Dispersão 25	18
Dispersão 29	18
Dispersão 30	22
Dispersão 32	21

Comparando os resultados obtidos efetivamente não foram verificadas diferenças muito significativas entre as dispersões relativamente à dispersão 1 (estabilizada com tensoativo convencional).

Quando se muda o tensoativo, uma característica importante de analisar nos produtos obtidos é o ângulo de contacto. Deste modo foram determinados os ângulos de contacto entre a água e o filme seco das dispersões com morfologia homogénea preparadas utilizando tensoativos provenientes de fontes renováveis. Os resultados são apresentados na Tabela 5.4:

Tabela 5.4 – Valores de ângulo de contacto dos filmes das dispersões aquosas preparadas com emulsionantes com origem em fontes renováveis.

Dispersão	Ângulo de contacto (°) (água – polímero)
Dispersão 1	32
Dispersão 25	76
Dispersão 29	57
Dispersão 30	79
Dispersão 32	82

Da análise dos resultados obtidos verifica-se que em relação à dispersão 1 (preparada com tensoativo de origem convencional) todos os emulsionantes provenientes de fontes renováveis provocam o aumento do ângulo de contacto o que significa que todos estes aumentam a hidrofobicidade do filme das dispersões após secagem. Estes dados são coerentes com a presença de grupos alquila razoavelmente longos identificados por ^1H -NMR e por FTIR (anexo 2), à exceção da dispersão 29.

Porém, considerando que no caso da dispersão 29, de acordo com a estrutura proposta para o tensioativo E, a estabilização do látex é devida aos grupos carboxilato, é natural que estes grupos se encontrem à superfície do respetivo filme permitindo uma melhor molhabilidade.

De modo a avaliar o impacto da alteração do tipo de emulsionante prosseguiu-se com a preparação dos esmaltes aquosos com as dispersões sintetizadas (25, 29, 30 e 32) com emulsionantes provenientes de fontes renováveis. Os resultados obtidos podem ser consultados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Caracterização dos filmes de esmaltes aquosos obtidos utilizando as dispersões aquosas poliméricas sintetizadas com emulsionantes com origem em fontes renováveis.

CARACTERÍSTICAS	Esmalte Aquoso				
	1	25	29	30	32
Brilho especular (u.b.)					
$\leq 20^\circ$	46,7	29,9	30,1	35,8	37,2
$\leq 60^\circ$	76,6	58,9	48,4	61,3	65,2
Dureza pendular de König (s; 14 dias)	39	34	36	40	33
Empilhamento (g cm ⁻²)					
1 kg/1 h	300	228	162	175	140

Da análise dos resultados obtidos e comparando-os com os obtidos para o filme do esmalte da dispersão 1 (emulsionante convencional) verifica-se que o tipo de emulsionante utilizado na síntese dos látexes tem um grande impacto nos valores de brilho obtidos. No caso específico das dispersões 25 e 29 esta diminuição drástica poderá estar relacionada com os elevados valores de TMP obtidos (171 e 342 nm, respetivamente) *versus* o valor de TMP = 104 nm da dispersão 1.

Contudo, as dispersões 30 e 32 apresentam valores de tamanho de partícula bastante satisfatórios e inferiores (74 e 95 nm, respetivamente) relativamente aos da dispersão 1. Nestes casos, outros fatores poderão estar a influenciar o brilho dos produtos formulados, nomeadamente a migração dos emulsionantes durante o processo de secagem, que pode dar origem a filmes de esmaltes com superfícies menos homogéneas e consequentemente com brilho inferior.

De acordo com os resultados de resistência ao empilhamento verifica-se que a substituição do emulsionante convencional por tensioativos de fontes renováveis permite obter esmaltes aquosos com valores mais satisfatórios. De facto, o filme preparado utilizando o esmalte aquoso 1 (emulsionante convencional) apresenta um nível de

empilhamento mais alto (300 g cm^{-2}) enquanto os restantes esmaltes apresentam valores inferiores a 250 g cm^{-2} , sendo de salientar o valor obtido para o esmalte 32.

Por outro lado, os esmaltes produzidos com os látexes 25, 29, 30 e 32 desenvolvem níveis de dureza similares ao valor obtido com a dispersão 1.

Tendo em conta os resultados obtidos foram selecionados para preparar látexes com morfologia heterogénea os emulsionantes A (dispersão 25), F (dispersão 30) e H (dispersão 32).

5.2. Dispersões aquosas de polímeros com morfologia heterogénea

Após a seleção dos emulsionantes de origem renovável com base nos resultados obtidos para as dispersões aquosas poliméricas com morfologia homogénea, estudou-se o efeito da utilização dos emulsionantes A, F e H nas características dos látexes com morfologia heterogénea. Os resultados obtidos podem ser visualizados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Caracterização das dispersões com morfologia heterogénea preparadas usando emulsionantes com origem em fontes renováveis.

CARACTERÍSTICAS	PRODUTO		
	Dispersão 33	Dispersão 34	Dispersão 35
Observações	Emulsionante de origem renovável A	Emulsionante de origem renovável F	Emulsionante de origem renovável H
Resíduo sólido (%)	46,2	47,9	50,9
Viscosidade Brookfield (mPa.s)	243	220	146
Temperatura mínima de formação de filme (°C)	4	2	0
Tamanho médio de partícula (nm)	176	88	108
Resíduo ao peneiro (%)	<0,02	0,02	0,04
Resistência termomecânica (min/°C)	>30/57	>30/50	24/64

De notar que a passagem da morfologia homogénea para heterogénea tem um impacto significativo na temperatura mínima de formação de filme (TMFF) que deverá ser $<5 \text{ }^\circ\text{C}$ de modo a permitir formular tintas e esmaltes de elevado desempenho com baixo teor em agentes coalescentes. De facto, enquanto que os valores de TMFF obtidos para as dispersões homogéneas se encontram entre os 12 e os 15 ° , com as dispersões heterogéneas obtiveram-se valores entre 0 e $4 \text{ }^\circ\text{C}$.

Relativamente ao tamanho médio de partícula verifica-se que o emulsionante A mantém a tendência para originar dispersões com valor de TMP mais elevado, isto é, na

ordem dos 170 nm. No caso dos emulsionantes F e H mantem-se a tendência para TMP bastante aceitáveis quando comparados com os da dispersão 24 (TMP = 97 nm).

Os valores de resistência termomecânica obtidos são satisfatórios, isto é, próximos ou superiores a 30 minutos.

De modo a avaliar o impacto da introdução de emulsionantes provenientes de fontes renováveis relativamente à morfologia e comparativamente com a dispersão 24 preparada com o tensioativo do tipo sulfato etoxilado, foram determinados os respetivos valores de T_g (ver Tabela 5.7).

Tabela 5.7 – Valores de T_g obtidos das amostras preparadas com emulsionantes com origem em fontes renováveis e morfologia heterogénea.

Dispersão	T_g (°C)
Dispersão 24	+9/+42
Dispersão 33	+7/+45
Dispersão 34	+5/+43
Dispersão 35	-3/+36

Comparando os resultados obtidos no presente estudo, obtém-se algumas diferenças, nomeadamente quando se compara os valores obtidos para a dispersão 24 com os valores obtidos para a dispersão 35. Estas diferenças poderão estar associadas ao efeito que os tensioativos utilizados têm sobre a separação das fases e consequentemente sobre a mobilidade dos segmentos poliméricos.

Seguidamente procedeu-se à determinação do ângulo de contacto entre a água e os filmes preparados com as dispersões com morfologia heterogénea estabilizadas com os tensioativos provenientes de fontes renováveis. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 – Valores de ângulo de contacto dos filmes das dispersões aquosas preparadas com emulsionantes com origem em fontes renováveis.

Dispersão	Ângulo de contacto (°) (água – polímero)
Dispersão 24	86
Dispersão 33	69
Dispersão 34	83
Dispersão 35	87

Da análise dos dados da Tabela 5.8, verifica-se que o emulsionante A (dispersão 33) provocou uma descida significativa do valor de ângulo de contacto (de 86 ° para 69 °). De notar que este efeito não se verificou nas dispersões com morfologia homogénea (ver Tabela 5.4). Uma possível causa poderá estar relacionada com a migração diferenciada do emulsionante entre as fases flexível e rígida durante e após a filmificação. Relativamente às dispersões 34 e 35 os valores determinados são praticamente idênticos aos obtidos para a dispersão 24.

De modo a caracterizar o desempenho das dispersões com morfologia heterogénea preparadas utilizando os emulsionantes de origem renovável, foram fabricados e caracterizados os respetivos esmaltes aquosos. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Resultados obtidos na caracterização dos esmaltes aquosos utilizando as dispersões aquosas poliméricas sintetizadas com emulsionantes com origem em fontes renováveis.

Caraterísticas	Esmalte Aquoso			
	24	33	34	35
Brilho especular (u.b.)				
$\leq 20^\circ$	51,8	35,1	37,4	37,8
$\leq 60^\circ$	84,0	60,4	58,5	52,8
Dureza pendular de König (s; 14 dias)	41	36	33	22
Empilhamento (g cm ⁻²)				
1 kg/1 h	d.m.*	60	117	250
1 kg/2 h	<50	63	n.a.	n.a.

*d.m. – destaca à mão

n.a. – não analisado

Relativamente à resistência ao empilhamento verifica-se que a utilização dos emulsionantes A e F em látexes com morfologia heterogénea (dispersões 33 e 34) permite obter esmaltes com desempenho bastante superior quando comparado com os seus análogos de morfologia homogénea (dispersões 25 e 30). O mesmo já não se observa para o emulsionante H (dispersão 32) verificando-se um comportamento inverso relativamente à dispersão com morfologia heterogénea (dispersão 35). Uma possível explicação poderá estar relacionada com os valores de T_g dos diferentes látexes, uma vez que as dispersões 33 e 34 apresentam ambas as fases poliméricas com valores de T_g mais elevados quando comparados com a dispersão 35 (ver Tabela 5.7).

Analisando os valores de brilho obtidos, verifica-se que estes continuam muito inferiores ao inicialmente estipulado.

Face aos resultados obtidos conclui-se que não foi possível obter nenhum látex utilizando emulsionantes provenientes de fontes renováveis que permita formular produtos com níveis de brilho e resistência ao empilhamento em concordância com os requisitos estipulados no capítulo 3 em que se estabeleceu os requisitos a cumprir face aos produtos existentes no mercado português. Além disso, deve ainda referir-se que tendo em conta os resultados preliminares obtidos relativamente à composição dos tensioativos (anexo 2), não há garantia quanto ao facto de serem obtidos a partir de fontes renováveis. Além disso, a suscetibilidade deste tipo de tensioativos ao ataque microbiano é outra limitação a ter em conta.

CAPÍTULO 6 – ADAPTAÇÃO À ESCALA INDUSTRIAL
DOS ENSAIOS LABORATORIAIS

CAPÍTULO 6 – ADAPTAÇÃO À ESCALA INDUSTRIAL DOS ENSAIOS LABORATORIAIS

Na passagem de uma polimerização em emulsão da escala laboratorial para a escala industrial, há vários fatores que podem contribuir para que haja diferenças entre o produto laboratorial e o industrial, como sejam diferenças nos materiais e dimensões do reator, forma e dimensões do agitador, velocidade de agitação, entre outras. De facto, no laboratório os reatores são geralmente de vidro enquanto que na fábrica são em aço. Assim, uma vez que estes dois materiais apresentam diferentes propriedades de superfície, levarão a diferentes interações físicas com a mistura reacional, podendo interferir na eficiência da agitação, na transferência de calor e na acumulação de resíduos (grumos e peles). Por seu turno, no laboratório pode-se trabalhar com agitadores de formas genéricas diversas, como âncoras simples, enquanto na fábrica se utilizam geometrias otimizadas para essa instalação, baseadas no histórico da empresa. Para além das questões de geometria e dimensões do agitador, o controlo da velocidade de agitação é significativamente distinto sendo facilmente regulável ao nível laboratorial, enquanto em reatores industriais não é frequente variar a velocidade de agitação de forma contínua, havendo sim, dois ou três valores discretos com os quais é possível trabalhar. De referir ainda que a diferença de dimensões relativas dos reatores (altura *versus* diâmetro) pode introduzir diferenças entre fábrica e laboratório, ao nível da eficiência de agitação e transferências de calor e de massa. A diferença de escala é particularmente crítica no que concerne a transferência de calor de reação, já que a área específica para transferência de calor diminui com o aumento do volume. Assim, a passagem de reatores com capacidade de 3 litros no laboratório para 5 toneladas na fábrica pode ter implicações consideráveis ao nível da velocidade de reação, massa molecular dos polímeros, tamanho das partículas etc. e portanto a qualidade do produto de um modo geral pode ser muito afetada se os parâmetros reacionais não forem devidamente ajustados.

Em projeto, há diversas formas para tentar obter as melhores condições para o fabrico em maior escala, que passam por cálculos do número de Reynolds e velocidades periféricas, num caso mais simples, mas que se podem revestir de complexidade elevada [Zlokarnik, 2002]. Neste trabalho, há logo à partida, uma condicionante que pode simplificar este processo, isto é, as variáveis ligadas ao reator industrial estão delimitadas, uma vez que este já existe, com as suas condições específicas de agitação e geometria. Assim apenas as variáveis ligadas ao método de fabrico é que podem ser alvo de ajustes. Tratando-se de reações em meio heterogéneo, deve ser prestada atenção a possíveis

instabilizações no fabrico em larga escala, o que pode ser feito através de reforço de emulsionantes e variações nos tempos de adições em contínuo dos monómeros. Este último fator é especialmente relevante, uma vez que pode afetar as condições de *monomer starving*, indicadas para este tipo de polimerização [Sajjadi e Brooks, 2000].

No presente caso, após comparação do método de fabrico laboratorial usado com métodos de fabrico de dispersões acrílicas industriais, optou-se por preparar o *scale up* da dispersão 24 mantendo-se os tempos de adição e todas as quantidades relativas de matérias-primas. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 – Resultados obtidos na preparação de dispersões à escala laboratorial e à escala industrial.

CARACTERÍSTICAS	PRODUTO	
	Dispersão 24	Lote fabril #A
Resíduo sólido (%)	47,4	47,0
Viscosidade Brookfield (mPa.s)	254	224
Temperatura mínima de formação de filme (°C)	5	2
Tamanho médio de partícula do núcleo (nm) / σ_g	91/1,3	83/1,2
Tamanho médio de partícula final (nm) / σ_g	97/1,3	97/1,2
Tamanho médio de partícula teórico (nm)	103	94
Resíduo ao Peneiro (%)	<0,02	<0,02
Resistência termodinâmica (min/°C)	>30/40	>30/52
Observações	Ensaio laboratorial	Ensaio industrial

Conforme se pode verificar, existe uma ótima concordância entre os produtos obtidos nas duas escalas, o que nem sempre acontece. Nomeadamente o tamanho médio de partícula obtido é idêntico (97 nm), verificando-se mesmo uma melhor aproximação ao valor teórico no lote fabril por comparação com o ensaio laboratorial.

De seguida foi preparado um esmalte aquoso com o lote fabril #A e comparado com o esmalte preparado utilizando a dispersão laboratorial (dispersão 24) – ver Tabela 6.2.

Tabela 6.2 – Comparação entre os resultados obtidos em esmaltes aquosos preparados utilizando os produtos laboratorial e de industrial.

CARACTERÍSTICAS	Esmalte Aquoso	
	Dispersão 24	Lote fabril #A
Resíduo sólido (%)	50,5	50,9
Viscosidade ICI Cone&Placa (P)	1,0	1,2
Viscosidade Stormer (KU)	83,4	88,7
Viscosidade Brookfield (mPa.s)	1825	2550
pH	8,1	8,0
Aplicabilidade (B–boa; R–razoável; M–má)	B	B
Parâmetros CIELab		
L	96,76	96,91
a	-0,92	-0,95
b	2,29	2,06
Brilho especular (u.b.)		
↘20°	51,8	54,4
↘60°	84,0	80,6
Razão de contraste (%)	91,73	90,43
Espessura do filme seco (µm)	24	25
Empilhamento (g cm⁻²)		
1 kg/1 h	d.m.*	d.m.*
1 kg/2 h	<50	<50
Dureza pendular de König (s; 14 dias)	41	40

*d.m. – destaca à mão

Analisando os resultados pode-se verificar que o esmalte preparado utilizando a dispersão obtida industrialmente apresenta uma elevada reprodutibilidade face aos resultados do esmalte obtido preparado utilizando o produto laboratorial. De notar que esta reprodutibilidade não é muito comum no dia-a-dia das produções industriais. Por esta razão, e como foram obtidos resultados bastante satisfatórios, não foi necessário aumentar posteriormente a quantidade de emulsionante, nem alterar os tempos de adição de monómero. Relativamente aos valores de brilho obtidos é de referir que este parâmetro deverá ser otimizado, a nível laboratorial.

Havendo natural variabilidade de fabrico para fabrico, de forma a confirmar os resultados do primeiro fabrico realizaram-se quatro adicionais (ver Tabela 6.3).

Tabela 6.3 – Comparação entre os resultados obtidos para os esmaltes preparados utilizando diferentes lotes de fábrica.

CARACTERÍSTICAS	PRODUTO				
	Lote fabril #A	Lote fabril #B	Lote fabril #C	Lote fabril #D	Lote fabril #E
Resíduo sólido (%)	47,0	46,5	46,5	46,7	46,8
Viscosidade Brookfield (mPa.s)	224	108	89	139	72
Temperatura mínima de formação de filme (°C)	2	2	2	2	2
Tamanho médio de partícula final (nm)	97	106	102	128	108
Resíduo ao peneiro (%)	<0,02	0,06	<0,02	<0,02	<0,02

Da análise dos resultados obtidos nos primeiros fabricos industriais verifica-se alguma variabilidade relativamente ao TMP do quarto fabrico (lote fabril #D). Contudo, de uma forma geral pode-se concluir que se obtém uma boa reprodutibilidade a nível industrial.

É ainda comum estabelecer um número fixo de fabricos industriais para posteriormente analisar os resultados obtidos. Por vezes é necessário rever as especificações finais de determinada característica e alterar a referida especificação. De notar que esta alteração deve ser validada com os testes adequados nomeadamente, com a preparação de esmaltes ou tintas utilizando os produtos industriais e comparação de resultados finais obtidos. No presente caso, as especificações das características do produto não foram ajustadas uma vez que estamos perante uma boa reprodutibilidade industrial.

CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES

CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho pretendeu-se desenvolver dispersões poliméricas adequadas a serem utilizadas como ligantes para tintas de alto desempenho. Concretamente, sintetizaram-se dispersões acrílicas, com e sem adição de monómeros funcionais e partículas de estrutura homogénea e heterogénea. Estes látexes foram testados em formulações de esmaltes aquosos de alto brilho. Adicionalmente, foi ainda avaliada a utilização de emulsionantes de origem renovável de forma a diminuir o impacto ambiental destes produtos.

Relativamente à funcionalização dos polímeros, testaram-se três monómeros contendo grupos funcionais amina, epóxido e acetoacetoxilo, tendo-se obtido os melhores resultados em termos de formação mínima de grumos no látex e de resistência ao empilhamento em esmaltes quando se utilizou monómeros contendo grupos funcionais acetoacetoxilo.

A preparação de dispersões acrílicas com adição sucessiva de duas misturas de monómeros acrílicos (acrilato de butilo e metacrilato de metilo) com diferentes composições relativas permitiu a produção de polímeros com diferentes T_g (referidas como fase flexível e fase rígida). Ou seja, foi possível preparar polímeros cujas propriedades indicam tratar-se de partículas com morfologia heterogénea, conforme indicação obtida através de determinação experimental de tamanhos médios de partícula e respetivo cálculo teórico. Porém, não foi possível identificar visualmente o tipo de morfologia obtida. Foram ainda estudadas diferentes variáveis aquando da polimerização das diferentes fases, com o objetivo de potenciar uma temperatura mínima de formação de filme (TMFF) próxima de zero (de forma a minimizar a utilização de coalescentes nas tintas), elevada resistência ao empilhamento dos esmaltes e níveis elevados de brilho. Assim, em termos da sequência de adição das fases, verificou-se que a sequência de adição flexível-rígida em vez de rígida-flexível permite obter TMFF inferiores. Variou-se também a proporção entre as duas fases poliméricas, tendo-se minimizado a TMFF utilizando uma composição 70:30 (flexível:rígida). Foram testados diferentes emulsionantes de polimerização, tendo sido selecionado um emulsionante aniónico do tipo alquil éter sulfato de sódio como o gerador de menores tamanhos de partícula e de grumos, assim como do crescimento mais regular das partículas com morfologia heterogénea. Avaliou-se ainda o efeito da localização do monómero funcional na fase flexível ou na rígida, verificando-se uma melhor resistência ao empilhamento quando adicionado na fase flexível. Devido ao

elevado número de variáveis que podem influenciar a formação das partículas com morfologia heterogênea e o seu desempenho na tinta, procedeu-se a um planeamento de experiências segundo a Metodologia Taguchi em que se testaram cinco fatores em diferentes níveis, tendo-se realizado oito experiências em vez das 64 que correspondiam à totalidade das combinações. Os resultados permitiram selecionar como condições ótimas a utilização de 4% de monómero com grupo funcional do tipo acetoacetoxilo localizado na fase rígida, com uma proporção de fases de 70:30 (flexível:rígida), T_g da fase flexível de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ e da fase rígida de $+34\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Os resultados obtidos a partir dos ensaios preliminares de aditivação das dispersões preparadas, utilizando aditivos antinódoa do tipo zirconato, com o objetivo de melhorar as propriedades antinódoa, não foram significativos.

Foram testados oito emulsionantes de origem renovável para substituir o alquil éter sulfato de sódio, com vista a reduzir o impacto ambiental das dispersões poliméricas. Este estudo foi limitado devido à falta de informação detalhada sobre a composição dos referidos emulsionantes, o que exigiu estudos complementares de caracterização química. Por seu turno, os resultados da sua utilização como emulsionantes nas polimerizações foram insatisfatórios, com vários casos de formação de grumos, tamanhos de partícula elevados, baixa resistência termomecânica e, num dos casos, problemas de preservação.

O ensaio que permitiu as melhores condições de formação de partículas com morfologia heterogênea e que deu origem aos melhores resultados em termos de aplicação foi selecionado para fabrico industrial (*scale up*), tendo-se obtido resultados concordantes quer em termos das dispersões, quer em termos dos esmaltes.

O produto final obtido permitiu a produção de esmaltes com desempenho ao nível do melhor do mercado nacional em termos de resistência ao empilhamento. Os níveis de brilho são ainda passíveis de otimização.

Consideram-se assim genericamente atingidos os objetivos do trabalho, quer em termos das propriedades das dispersões poliméricas obtidas, quer em termos do conhecimento gerado das variáveis que controlam as mesmas e que serão de grande utilidade em desenvolvimentos futuros.

É de salientar a necessidade de trabalhos posteriores na otimização da utilização de tensioativos provenientes de fontes renováveis, assim como formulações de esmalte aquoso com menores teores de coalescentes e afinadas para o maior brilho possível.

CAPÍTULO 8 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

8.1. Síntese de dispersões aquosas de polímeros	151
8.1.1. Matérias-primas	151
8.1.2. Equipamento.....	152
8.1.3. Polimerização	152
8.1.4. Dispersões aquosas de polímeros à escala industrial	155
8.2. Caracterização das dispersões aquosas de polímeros	157
8.3. Produção de revestimentos	160
8.3.1. Matérias-primas	160
8.3.2. Equipamento.....	160
8.3.3. Preparação de revestimentos.....	160
8.4. Caracterização de revestimentos	164

CAPÍTULO 8 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

No presente capítulo serão descritos de uma forma geral o método de síntese das dispersões aquosas com morfologia homogénea e heterogénea, as análises efetuadas aquando da caracterização das dispersões sintetizadas e ainda uma breve descrição do controlo do processo industrial. Por fim serão descritos os procedimentos inerentes ao fabrico dos esmaltes aquosos e tinta antinódosa, bem como, os métodos utilizados na sua caracterização.

8.1. Síntese de dispersões aquosas de polímeros

8.1.1. Matérias-primas

As matérias-primas utilizadas foram gentilmente fornecidas pela Resiquímica – Resinas Químicas S.A. e usadas tal como recebidas.

Água: descalcificada através de resinas de permuta iónica, obtendo-se uma dureza expressa em carbonato de cálcio inferior a 10 ppm e pH entre 6,5 e 7,5.

Emulsionantes: alquil éter sulfato de sódio (Clariant, 27%); poliglicol éter (Clariant, 70%); sal de amónio de C₁₀ – C₁₄ alquil poli(oxi-1,2-etanediil), alfa-sulfo-omega-(1-(hidroximetil)-2-(2-propeniloxi)etoxi) (Adeka, 100%); lauril sulfato de sódio (Clariant, 70%); sal de amónio de alquilpolietilenoglicol éter sulfato (Clariant, 49,5%); mistura de álcoois gordos provenientes da glucose (Cognis, 52%); polissacárido proveniente da chicória (Beneo Biobased Chemicals, 95%); butilglucosídeo hidroxipropil fosfato de sódio (Colonial Chemical, 40%); alquil éter etoxilado (Colonial Chemical, 100%); octanoato de sódio (Colonial Chemical, 40%); sulfato de ácido gordo com grau médio de etoxilação (Cognis, 29%); sulfato de ácido gordo com grau baixo de etoxilação (Cognis, 30%); sulfato de ácido gordo com grau médio de etoxilação (Cognis, 30%).

Monómeros: ácido acrílico (Arkema, ≥99,5%, inibido com 180 – 220 ppm de 4-metoxifenol – MEHQ); ácido metacrílico (Arkema, ≥99%, inibido com 180 – 275 ppm de MEHQ); acrilato de butilo (Arkema, ≥99,5%, inibido com 10 – 50 ppm de MEHQ); metacrilato de metilo (Arkema, ≥99,8%, inibido com 10 – 50 ppm de MEHQ); metacrilato de 2-(dimetilamino)etilo (Arkema, 99,6%, inibido com 750 – 2000 ppm de MEHQ); metacrilato de glicidilo (Dow Chemical Company, ≥97%, inibido com 50 – 150 ppm de MEHQ); metacrilato de acetoacetoxietilo (Eastman Company, ≥95%, inibido com 300 ppm

de butilhidroxitolueno – BHT); trimetoxi(vinil)silano (Momentive, $\geq 98\%$). De referir que os monómeros não foram purificados, pois são utilizados a nível industrial tal qual. Para evitar dificuldades de polimerização, as dispersões aquosas poliméricas são preparadas com formulações nas quais estão já contabilizados os referidos níveis de inibição típicos para os diferentes monómeros.

Outros: persulfato de amónio (ABC Chemical Co., $\geq 98\%$); solução de amónia (Saptec, 25%); n-dodecilmercaptano (Arkema, $\geq 98,5\%$); conservantes (Lanxess); aditivo antiespuma (Tego, 24%); carbonato de zircónio e amónio (Clariant, 100%) e zirconato de amónio (Halox, 30%).

De notar ainda que foram consultadas as fichas de dados de segurança de todas as matérias-primas utilizadas, tendo sido adotadas as medidas de segurança adequadas.

8.1.2. Equipamento

Para a preparação das dispersões aquosas poliméricas utilizaram-se os seguintes equipamentos: banho termostático da marca HUBER, modelo CC302 (gama de temperatura: 28 – 300 °C, sendo que para $T = 70 \pm 1$ °C); agitador mecânico da marca IKA-Werk (modelo RW20DZM); agitadores com pás duplas em teflon em forma de âncora; bomba doseadora da marca ProMinet (modelo gala); sonda de temperatura da marca AMA-Digit (modelo Ad1700th); reator de vidro com camisa termostática e válvula de fundo da marca LENZ com capacidade de 3 L; tanque de vidro para pré-emulsão com válvula de fundo da marca LENZ com capacidade de 3 L equipado com condensador de Friedlich.

8.1.3. Polimerização

Os ensaios de polimerização das dispersões aquosas poliméricas foram todos efetuados no laboratório de Investigação & Desenvolvimento da Resiquímica.

A formulação base seguida pode ser visualizada na Tabela 8.1.

Tabela 8.1 – Fórmula base utilizada na síntese das dispersões aquosas com morfologia homogénea.

Fase	Matéria-prima	Quantidade (g)
Flotte	Água descalcificada	23,3
	Emulsionante aniónico (tipo sulfato)	0,8
Pré-emulsão	Água descalcificada	22,5
	Emulsionante aniónico (tipo sulfato)	1,7
	Ácido acrílico/metacrílico (monómero estabilizador)	1,4
	Acrilato de butilo (monómero macio)	21,7
	Metacrilato de metilo (monómero duro)	23,1
Solução de iniciador	Persulfato de amónio	d.c.*
	Água descalcificada	d.c.*
Agente neutralizante	Amónia a 25%	para pH 7,5 – 9
	Água descalcificada	
Sistema de conservação	Conservantes	d.c.*
	Água descalcificada	
Agente antiespuma	Antiespuma	d.c.*
Total		100,0

*d.c. – dado confidencial.

Tendo por base a fórmula orientativa apresentada na Tabela 8.1 foram efetuadas outras sínteses com pequenas modificações, por exemplo com a introdução de monómeros funcionais tais como promotores de adesão e reticulantes. O procedimento utilizado na síntese das diferentes dispersões aquosas com morfologia homogénea é sumariamente descrito a seguir:

Preparação da solução aquosa do reator (*flotte*):

O emulsionante aniónico é dissolvido na água de *flotte*, conforme Tabela 8.1.

Preparação da pré-emulsão:

Os componentes da pré-emulsão são misturados e agitados fortemente ao longo de 30 minutos com agitação mecânica. A estabilidade da pré-emulsão é controlada através da monitorização da ocorrência de separação de fases.

Reação de polimerização:

Ao reator é adicionada a *flotte*, sendo aquecida a 80 °C após desarejamento com azoto. Sob agitação de cerca de 100 rpm, é realizada a sementeira através da introdução de 5% da pré-emulsão e 10% da solução de iniciador. Após verificação de ligeiro aumento de temperatura, são iniciadas as adições em contínuo da restante quantidade de pré-emulsão e de solução de iniciador ao longo de 3 h, mantendo a temperatura entre 80 e 82 °C. Após o final das adições, mantém-se a emulsão durante cerca de 1 h antes de arrefecer.

Adições finais:

O pH é ajustado a 7,5 – 9,0 com uma solução de amónia, após o que são adicionados agentes conservantes e anti-espuma, em quantidades totais inferiores a 0,5% (m/m) relativamente à quantidade total de dispersão aquosa polimérica.

Filtração:

A emulsão é filtrada por uma rede com malha de 160 µm.

Na Figura 8.1 pode ser visualizada a montagem experimental onde decorreu o trabalho experimental de polimerização.

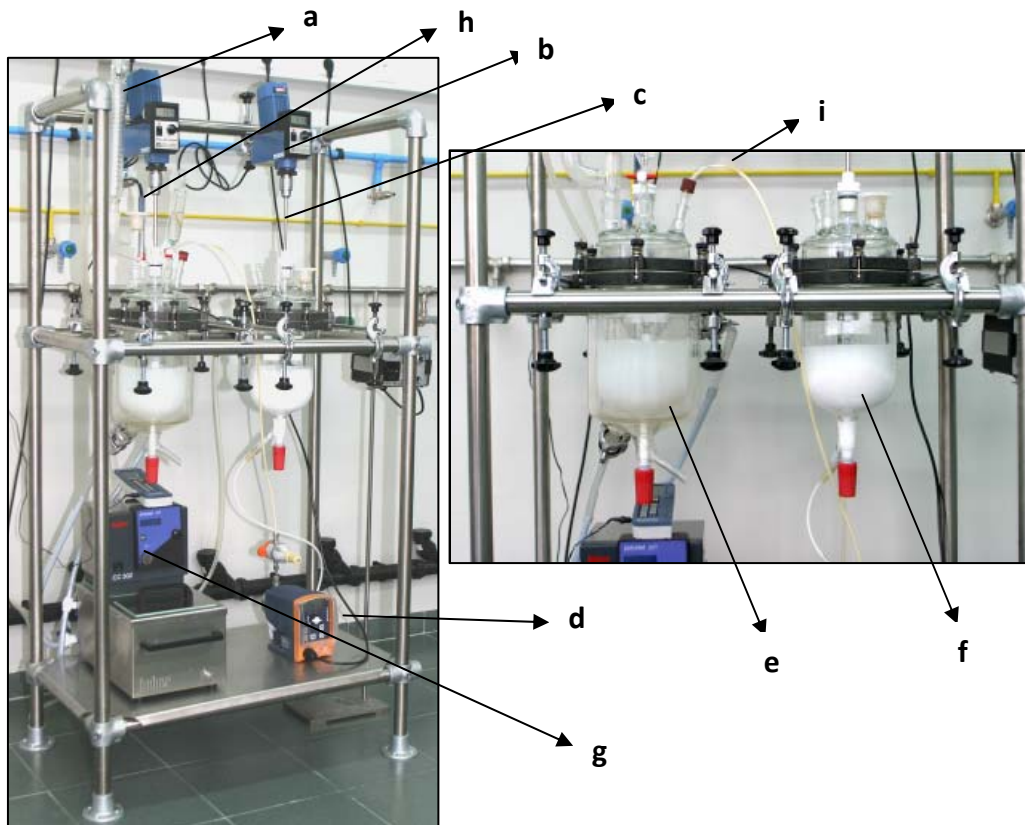


Figura 8.1 – Montagem experimental utilizada na síntese das dispersões aquosas poliméricas. **a** – condensador de *Friedrich*; **b** – motor de agitação para reator e tanque de pré-emulsão; **c** – haste de agitação; **d** – bomba doseadora de pré-emulsão; **e** – reator de polimerização com capacidade de 3,0 L; **f** – tanque de pré-emulsão; **g** – banho termostático; **h** – sonda de temperatura; **i** – sistema de alimentação do tanque de pré-emulsão para reator.

Relativamente às dispersões aquosas com morfologia heterogénea a pré-emulsão descrita na Tabela 8.1 foi dividida em duas, com proporções e composições monoméricas de acordo com o descrito no Capítulo 4.

8.1.4. Dispersões aquosas de polímeros à escala industrial

A Resiquímica possui vários reatores para a produção de emulsões aquosas com diferentes capacidades. Os ensaios fabris das emulsões do presente trabalho decorreram num reator com a capacidade de 5 m³ (Figura 8.2). A instalação compreende também tanques para a preparação da pré-emulsão e da solução de iniciador, as respetivas tubagens de alimentação, bombas e válvulas de controlo e a instrumentação necessária.



Figura 8.2 – Imagem da fábrica de dispersões aquosas da Resiquímica.

O método de fabrico pode ser controlado informaticamente ou manualmente, em termos de caudais, tempos de adição e temperaturas (ver Figura 8.3).

A solução aquosa da pré-emulsão é preparada num tanque e adicionada ao tanque de pré-emulsão, onde recebe os monómeros e é preparada a pré-emulsão.

Quando o reator tem a solução inicial (*flotte*) preparada e está à temperatura indicada, dá-se início às adições da pré-emulsão e da solução de iniciador, adições essas controladas através de caudal imposto às respetivas bombas.

No decorrer do fabrico é verificada a constância dos caudais e a evolução da temperatura, podendo haver lugar a ajustes dos caudais, caso necessário.

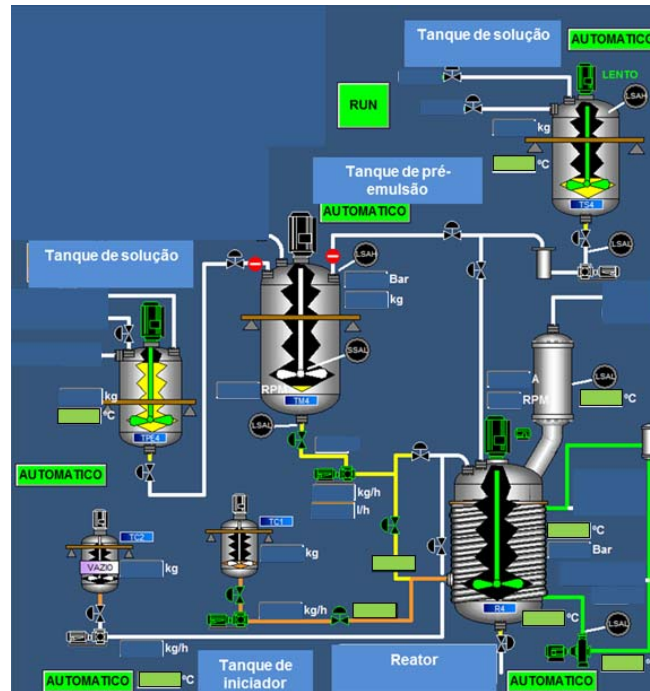


Figura 8.3 – Esquema de controlo automático para um reator de produção de dispersões aquosas.

8.2. Caracterização das dispersões aquosas de polímeros

Resíduo Sólido (%) – A determinação do conteúdo em constituintes não voláteis (i.e. do resíduo sólido) e representa o teor em polímero formado (quantidade de dispersão sólida que prevalece após a amostra ser sujeita à temperatura de 105 °C durante 1 hora) de acordo com a equação 8.1. Método executado de acordo com a Norma de referência NP EN ISO 3251:2009.

$$\text{Resíduo Sólido (\%)} = \frac{\text{peso}_{\text{cápsula com resíduo}} - \text{peso}_{\text{cápsula vazia}}}{\text{peso}_{\text{amostra}}} \times 100 \quad (\text{equação 8.1})$$

pH – medido de acordo com a Norma de referência ISO 976:1996.

Temperatura Mínima de Formação de Filme – característica associada à temperatura de transição vítrea e medida de acordo com a Norma ISO 2115:1996. Um filme de espessura húmida de 160 µm é aplicado no aparelho Rhopoint Bar 60 numa superfície com um gradiente de temperatura. Após secagem é identificado o ponto ou temperatura a partir do qual se observa a formação de um filme contínuo e não fissurado.

Tamanho Médio de Partícula – distribuição e valor médio dos tamanhos de partícula determinados por dispersão dinâmica de luz (DLS) usando um aparelho Particle

Size Analyzer 90 Plus da marca Brookhaven Instruments Corporation. Para esta determinação dilui-se uma gota de dispersão aquosa polimérica utilizando uma pipeta Pasteur em água filtrada numa célula seguida de agitação.

Resíduo ao Peneiro – método executado de acordo com a Norma de referência ISO 4576:1996, consistindo na determinação mássica do resíduo de filtração da dispersão diluída em água através de uma rede de 40 μm .

Viscosidade Brookfield – viscosidade medida usando o viscosímetro de Brookfield (DV-E Viscometer), de acordo com a Norma de referência EN ISO 2555:1999. As amostras são termostalizadas e a viscosidade é medida a 23 °C.

Avaliação do Filme – aplicação de filme da dispersão com 300 μm de espessura em húmido num vidro sendo avaliada visualmente a presença de imperfeições do filme após secagem.

Resistência Termomecânica – permite avaliar a estabilidade das dispersões à tensão de corte de forma a simular a fase de dispersão do pigmento nos esmaltes aquosos e tintas. São misturadas 100 g de dispersão com 200 g de carbonato de cálcio e colocadas sob agitação de 1000 rpm durante 1 minuto e de seguida de 3000 rpm durante 30 minutos à temperatura ambiente. Regista-se o tempo que a mistura suporta sem gelificar e a temperatura correspondente. Utiliza-se um dispersor modelo DL-4 da marca Oliver y Batlle com uma haste *cowles*.

Calorimetria Diferencial de Varrimento – para a determinação das temperaturas de transição vítrea foi utilizado um Calorímetro Diferencial de Varrimento Perkin Elmer Diamond DSC. Amostras de dispersão seca ao ar com cerca de 8 mg foram seladas em cápsulas de alumínio e aquecidas a uma velocidade de 20 °C min^{-1} entre -90 e 130 °C sob atmosfera de azoto.

Microscopia de Varrimento Eletrónico – realizada em modo Transmissão, foi usado um aparelho UHR Schottky SU-70 SEM, com resolução máxima de 1,0 nm a 15 kV ou 1,6 nm a 1 kV. A distância de trabalho pode ser variada de 1,5 a 40 mm. De forma a reduzir a contaminação da amostra e degradação do polímero sob o feixe de eletrões, deu-se preferência a baixas voltagens de aceleração e distâncias de trabalho maiores, assim como maiores velocidades de aquisição de imagens. As amostras foram diluídas em água filtrada na proporção de 1:100. Uma gota de cada amostra diluída foi colocada numa grelha de TEM e seca à temperatura ambiente.

Microscopia de Força Atômica – foi utilizado um microscópio equipado com uma sonda de varrimento multimodo (Multimode, Nanoscope IIIA, DI). Usou-se uma sonda PPP-NCH-20 de silicone com uma constante de $k = 42 \text{ N m}^{-1}$ e raio da ponta de 7 nm, ângulo de meio-cone <10 . A aquisição das imagens foi feita em modo não – contacto (*tapping mode*, com frequência de ressonância de 190 kHz) à velocidade de varrimento de $0,5 - 0,20 \text{ m s}^{-1}$. Os filmes foram preparados partir da aplicação da dispersão tal qual em placas de teflon e secagem à temperatura ambiente em sala climatizada.

Ressonância Magnética Nuclear – os espectros de ^1H – NMR foram obtidos após as amostras serem dissolvidas em diversos solventes deuterados (diclorometano, clorofórmio e tetracloreto de carbono para as dispersões poliméricas e água para os emulsionantes) usando tetrametilsilano (TMS) como padrão interno e foram adquiridos num espectrómetro de NMR Bruker Avance 300, equipado com uma sonda QNP a operar com a frequência de 300 MHz.

Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier – as amostras de filmes secos foram analisadas num espectrómetro Bruker Tensor 27 com Transformada de Fourier equipado com uma célula Golden Gate ATR. Os espectros foram obtidos no modo de transmitância, com uma resolução de 4 cm^{-1} e 256 scans min^{-1} .

Tensão superficial – o equipamento utilizado para determinar a tensão superficial dos emulsionantes e das dispersões foi o Contact Angle System OCA (DataPhysics). As determinações foram realizadas usando o acessório de medição de ângulos de contacto OCA20, com o software SCA20 da Dataphysics e o método de gota pendente e Laplace-Young, à temperatura controlada de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e volume de gota entre 4 e $12 \mu\text{L}$, dependendo do emulsionante e das dispersões. Os filmes de dispersões analisados foram os mesmos que foram utilizados na análise por AFM (ver preparação de filme nesta técnica). A determinação do ângulo de contacto consiste na aplicação de cinco gotas de água em diferentes zonas do filme, seguida das respetivas medições. Entre medições na mesma gota o critério de aceitação é a diferença entre as medições ser inferior a 1%. Quando se comparam gotas diferentes, considera-se que os valores são concordantes quando a diferença entre medições é inferior a 3% (resultados discutidos no capítulo 4). No caso dos emulsionantes, as medições de tensão superficial foram obtidas após análise de três gotas por amostra e por cada gota foi feito o registo de 200 valores constantes da tensão superficial. Os valores apresentados no capítulo 5 dizem respeito à média das três gotas analisadas.

8.3. Produção de revestimentos

8.3.1. Matérias-primas

Todas as matérias-primas utilizadas foram gentilmente fornecidas pela Resiquímica – Resinas Químicas, S.A.

Esmalte aquoso:

As matérias-primas utilizadas foram as seguintes: água; poli(acrilato de amônio) (BASF, 41%); solução aquosa de hidróxido de sódio (Sapec, 10%); copolímero modificado com silicone (Byk, 97%); conservantes (Lanxess); propano-1,2-diol (Repsol Química, S.A., ≥99,5%); dióxido de titânio rutilo (DuPont™; ≥93%); poli(acrilato de sódio) (Elementis Specialties, 30%) e 2,2,4-trimetil-1,3-monoisobutirato de pentanodiol (Eastman Company, ≥98,5%).

Tinta antinódica:

As matérias-primas utilizadas foram as seguintes: água; hidroxietil celulose de peso molecular médio (WeiKem, 94%); copolímero acrílico (Cytec, 40,5%); conservantes (Lanxess); óleo mineral isento de silicone (Cytec, 100%); solução de amônia (Sapec, 25%); dióxido de titânio rutilo (DuPont™; ≥93%); muscovite (silicato de potássio e alumínio hidratado) (Omya, 100%); carbonato de cálcio natural (Omya, 100%); emulsão de polissiloxano modificada (Wacker, 55%); poliuretano (Münzing, 40%) e 2,2,4-trimetil-1,3-monoisobutirato de pentanodiol (Eastman, ≥98,5%).

De notar que foram consultadas as fichas de dados de segurança de todas as matérias-primas utilizadas tendo sido adotadas as medidas de segurança adequadas.

8.3.2. Equipamento

Para a preparação dos esmaltes aquosos e das tintas antinódica foram utilizados os seguintes equipamentos: homogeneizador da marca Telemecanique (modelo Vollrath); dispersor de alta velocidade da marca Oliver y Batlle (modelo DL-4); finurímetro Hegman.

8.3.3. Preparação dos revestimentos

Todos os revestimentos contendo as dispersões aquosas sintetizadas (esmaltes aquosos e tintas antinódica) foram preparados e caracterizados no Laboratório de Assistência Técnica da Resiquímica (ver Figura 8.4).



Figura 8.4 – Imagem do dispersor de alta velocidade e dos homogeneizadores utilizados na produção dos esmaltes aquosos e tintas antinódosa.

O procedimento utilizado na produção dos esmaltes aquosos é sumariamente descrito a seguir:

Preparação da pasta pigmentada (moagem): Sob agitação no homogeneizador dilui-se em água o dispersante, o agente neutralizante, o antiespuma, os conservantes e o propilenoglicol. Sobre esta mistura é disperso o dióxido de titânio no dispersor de alta velocidade. Após 20 minutos de dispersão é verificada a eficiência da mesma através da aplicação de uma pequena quantidade de pasta na superfície de um finurímetro Hegman (método executado de acordo com a EN ISO 1524:2013).

Acabamento (*let down*): de novo no homogeneizador, é lentamente adicionada a dispersão polimérica sobre a pasta pigmentada sob agitação. De seguida são efetuadas as adições de antiespuma e agente neutralizante, acertando-se o valor de pH acima de 8. De seguida são adicionados o modificador reológico previamente diluído em água e os coalescentes texanol e propilenoglicol. O esmalte repousa durante 24 h numa sala climatizada (temperatura e humidade controladas) para posterior caracterização de acordo com o apresentado no capítulo 3.

A fórmula de teste para a preparação de esmaltes aquosos de alto brilho é apresentada na Tabela 8.2.

Tabela 8.2 – Formulação de esmaltes aquosos utilizada.

Matéria-prima	Quantidade (g)
Água	2,7
Agente dispersante (copolímero acrílico de amónio)	0,9
Agente neutralizante (solução a 10% de hidróxido de sódio)	0,1
Agente antiespuma (copolímero hidrofóbico modificado com silicone)	0,1
Conservantes	0,5
Propilenoglicol (propano-1,2-diol)	2,5
Dióxido de titânio (rutilo)	20,5
Dispersão Aquosa Polimérica (a cerca de 46%)	60,8
Agente antiespuma	0,1
Agente neutralizante (solução a 10% de hidróxido de sódio)	1,0
Modificador reológico - poli(acrilato de sódio)	0,4
Água	2,9
Texanol (2,2,4-trimetil-1,3-monoisobutirato de pentanodiol)	2,5
Propilenoglicol (propano-1,2-diol)	5,0
Total	100,0

O procedimento de fabrico para a tinta antinódosa é similar ao apresentado anteriormente para os esmaltes aquosos, sendo apenas de referir que as cargas (muscovite e carbonato de cálcio) são introduzidas após a adição do pigmento dióxido de titânio e não é acertado o pH acima de 8, devido à utilização de um modificador reológico do tipo poliuretano.

A formulação utilizada para tinta antinódica é apresentada na Tabela 8.3.

Tabela 8.3 – Formulação de tinta antinódica utilizada.

Matéria-prima	Quantidade (g)
Água	9,4
Agente espessante (hidroxietil celulose 15000)	0,2
Agente dispersante (copolímero acrílico)	0,3
Agente conservante A	0,2
Agente conservante B	0,7
Agente antiespuma (óleo mineral isento de silicone)	0,3
Agente neutralizante (solução a 25% de amónia)	0,2
Dióxido de titânio	17,0
Muscovite (silicato de potássio e alumínio hidratado)	4,0
Carbonato de cálcio natural	14,5
Dispersão Aquosa Polimérica (a cerca de 46%)	50,2
Texanol (2,2,4- trimetil -1,3- monoisobutirato de pentanodiol)	1,5
Emulsão de polissiloxano modificada	0,7
Modificador reológico (poliuretano)	0,2
Água	0,6
Total	100,0

8.4. Caracterização de revestimentos

As aplicações dos revestimentos produzidos são efetuadas em ambiente controlado. Para tal, a Resiquímica dispõe de uma sala climatizada onde é garantida a temperatura ambiente de 23 ± 2 °C e $50\pm 5\%$ de humidade relativa (ver Figura 8.5).



Figura 8.5 – Imagem da sala climatizada do Laboratório de Assistência Técnica onde se efetuam as aplicações dos esmaltes aquosos e tintas antinódoa produzidos.

Tendo por base as características importantes para os esmaltes aquosos e das tintas antinódoas foi definido um perfil de caracterização. Este compreende dois tipos de propriedades distintas, as propriedades da tinta líquida e as propriedades do produto aplicado. As primeiras incluem a determinação de características como o resíduo sólido, viscosidade de Brookfield, viscosidade ICI Cone & Prato, viscosidade Stormer e pH. Contudo, quando se pretende avaliar as propriedades do produto aplicado deve-se analisar características como, a aplicabilidade, os parâmetros CIELab, o brilho, a razão de contraste, a dureza pendular de König, a resistência ao empilhamento, a aderência a diferentes tipos de substratos, assim como a resistência química e à nódoa.

Viscosidade ICI Cone & Prato – corresponde à viscosidade dinâmica de revestimentos com um gradiente de velocidade elevado. Método executado de acordo com a Norma de referência NP EN ISO 2884 – 1:2008 a 25 °C, num ICI Cone & Plate Viscometer da Research Equipment Ltd, com uma velocidade de $9\,000\text{ s}^{-1}$ e um cone de $0,5^\circ \pm 2'$.

Viscosidade Stormer – determinação do peso necessário para provocar um movimento de rotação de 200 rpm das pás do viscosímetro de Stormer quando imersas no produto a ensaiar. Foi usado um equipamento da marca Sheen – modelo 480 Krebs Viscometer. Método executado de acordo com a Norma de referência NP 234:1995.

Aplicabilidade – caracterização da aplicabilidade de um revestimento sobre um substrato relativamente à qualidade de nivelamento e eventuais defeitos de superfície após secagem. Método executado de acordo com a Norma de referência NP 1886:1982.

Parâmetros CIELab – determinação dos parâmetros de cor CIELab efetuada com um espectrofotómetro da marca BYK Gardner (modelo Spectro-guide 45/0), calibrado com padrões preto, verde e branco e acoplado a um computador com o software Bykware. Método executado de acordo com as Normas de referência ISO 7724 – 1:1984, ISO 7724 – 2:1984 e ISO 7724 – 3:1984.

Brilho – utilizado um medidor de brilho Micro-TRI-Gloss (da marca BYK Gardner, ref.^a 4528). Método executado de acordo com a Norma de referência NP EN ISO 2813:2001.

Razão de contraste – correspondendo ao poder de cobertura da tinta, o equipamento que é utilizado é o mesmo na determinação dos parâmetros CIELab. Método executado segundo a Norma de referência DIN 6174:1979.

Dureza pendular de König – avaliação da dureza de um filme seco através de um pêndulo após 1, 2, 3, 7 e 14 dias de secagem. O equipamento utilizado foi um Pêndulo de dureza König (da marca Byk Gardner, ref.^a PH5854) e o método de ensaio tem por base a Norma de referência EN ISO 1522:2006.

Resistência ao empilhamento – método que avalia a adesão entre duas superfícies revestidas com o mesmo esmalte sob determinada carga, executado segundo referencial normativo ISO 4622:1992.

Aderência a diferentes tipos de substratos – método de aderência *pull-off* executado de acordo com a Norma NP EN ISO 4624:2004, em que um provete é colado com adesivo epoxídico a uma superfície revestida com a tinta em análise, sendo medida a força necessária a separar o conjunto.

Resistência química – avaliação da resistência de revestimentos à ação de diversos produtos químicos (método por meio absorvente). Os produtos químicos testados foram acetona, etanol, gasolina, gásóleo e xileno. Método executado de acordo com a Norma de referência NP EN ISO 2812 – 1:2009.

Resistência à nódoa – aplicação de uma pequena quantidade (cerca de 4 gotas) de um produto de uso doméstico em 3 zonas distintas de um filme seco do revestimento. Após esta exposição é removido o excedente com papel absorvente e avaliada visualmente a zona sujeita à nódoa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aerdt, A. M., German, A.L., van der Velden, G.P.M., "Determination of the Reactivity Ratios, Sequence Distribution and Stereoregularity of Butyl Acrylate-Methyl Methacrylate Copolymers by Means of Proton and Carbon-13 NMR", *Magnetic Resonance in Chemistry*, Vol. 32, S80, 1994.
- Arshady, R., "Suspension, emulsion, and dispersion polymerization: A methodological survey", *Colloid & Polymer Science*, Vol. 270, 717, 1992.
- Asua, J.M., "Polymer Reaction Engineering", Blackwell Publishing Ltd, Oxford 2007.
- Athey, R., "Emulsion Polymerization Technology", Marcel Decker Inc., New York, 1991.
- Beppu, M.M., Oliveira Lima, E.C., Sasaki, R.M., Galmbeck, F., "Self-Opacifying Aluminium Phosphate particles for Paint Film Pigmentation", *Paint Film Pigmentation*, Vol. 69, 81, 1997.
- Bernard, J., Save, M., Arathoon, B., Charleaux, B., "Preparation of a Xanthate-Terminated Dextran by Click Chemistry: Application to the Synthesis of Polysaccharide-Coated Nanoparticles Via Surfactant-Free *Ab Initio* Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 46, 2845, 2008.
- Bila D. M., Dezotti M., "Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências", *Química Nova*, Vol. 30, 651, 2007.
- Bovey F.A., Kolthoff I.M., Medalia A.I., Meehan E. J., "Emulsion Polymerization", Interscience Publishers Inc, Third Edition, New York, 1965.
- Braunecker, W.A., Matyjasewski, K., "Recent mechanistic developments in atom transfer radical polymerization", *Journal of Macromolecular Catalysis A: Chemical* Vol. 254, 155, 2006.
- Braunecker, W.A., Matyjasewski, K., "Controlled/living radical polymerization: features, developments, and perspectives", *Progress in Polymer Science*, Vol. 32, 93, 2007.
- Carvalho S., Nogueira J.L., "As características das tintas e as características dos polímeros com que são formuladas", *Sociedade Portuguesa de Química, Boletim nº 95*, 24, 2004.

- Castela, A.S., “Aplicação do método de Taguchi no desenvolvimento de vidros clorados”, Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia de Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro, 2009.
- CEPE (Conseil Européen de l’Industrie des peintures, des Encres, d’Imprimiere et des Couleurs d’Art), Technical Committee Decorative Paints, “Guia para a Redução de COV nas Tintas Decorativas”, 2013, disponível no site http://www.ap tintas.pt/media/apftv_guia_para_reducao_cov_tintas_decorativas.pdf
- Chen, Y., Cheng, S., Wang, Y., Zhang, C., “Chemical Components and Properties of Core-Shell Acrylate Latex Containing Fluorine in the Shell and Their Films”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 99, 107, 2006.
- Chen, Y., Jahanzad, F., Sajjadi, S. “Semicontinuous Monomer-Starved Emulsion Polymerization as a Means to Produce Nanolatexes: Analysis of Nucleation Stage”, *Langmuir*, Vol. 29, 5650, 2013.
- Chen, C.H., Lee, W.C., “Preparation of methyl methacrylate and glycidyl methacrylate copolymerized nonporous particles”, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 37, 1457, 1999.
- Chen, L., Wu, F., Li, D., Yang, J., Li, R., “Preparation of (tri-isoproxidesilane)-acrylate latex and the properties of its film formed in room temperature”, *e-Polymers*, 84, 2007.
- Chen, L., Wu, F., Zhuang, X., Yang, J., Li, R., “Preparation of styrene-acrylate Latex Used in Ultra-low VOC Building Internal Wall Coating”, *Journal of Wuhan University-Mater. Sci.Ed.*, 2008.
- Chern, C.S., “Emulsion Polymerization mechanisms and kinetics”, *Progress in Polymer Science*, Vol. 31, 443, 2006.
- Chern, C.S., “Principles and Applications of Emulsion Polymerization”, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2008.
- Chern, C.S., Hsu, H., “Semibatch emulsion copolymerization of methyl methacrylate and butyl acrylate”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 55, 571, 1995.
- Chern, C.S., Hsu, H., Lin, F.Y., “Stability of Acrylic Latices in a Semibatch Reactor”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 60, 1301, 1996.
- Chern, C.S., Lin, F.Y., “Semibatch Emulsion Polymerization of Butyl Acrylate: Effect of Functional Monomers”, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure Applied Chemistry*, Vol. A33, 1077, 1996.

- Chern, C.S., Lin, F.Y., Chen, T.J., "Latex stability in semibatch surfactant free seeded emulsion polymerization of butyl acrylate", *Polymer Journal*, Vol. 29, 249, 1997.
- Chevalier, Y., "New surfactants: new chemical functions and molecular architectures", *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, Vol. 7, 3, 2002.
- Cho, I., Lee, K.W., "Morphology of latex particles formed by poly(methyl methacrylate)-seeded emulsion polymerization of styrene", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 30, 1903, 1985.
- Cooper, R.I., Kavlock, R.J., "Endocrine disruptors and reproductive development: a weight-of-evidence overview", *Journal of Endocrinology*, Vol. 152, 159, 1997.
- Coulson, J.M., Richardson, J.F., "Tecnologia Química", Edição da Fundação Calouste Gulbenkian, Vol. 4, 1989.
- Cowie, J., Arrighi, V., "Polymers: Chemistry and Physics of modern materials", CRC-Press, Third Edition, Florida, 2008.
- Decreto-Lei n.º 242/2001 de 31 de agosto de 2001.
- Decreto-Lei n.º 16/2006 de 26 de janeiro de 2006.
- Decreto-Lei n.º 181/2006 de 6 de setembro de 2006.
- Deleu, M., Paquot, M., "From renewable vegetables resources to microorganisms: new trends in surfactants", *Comptes Rendus Chimie*, Vol. 7, 641, 2004.
- DIN 6174, "Colorimetric evaluation of colour differences of surface colours according to the CIELab formula", Deutsches Institut für Normung, 1979.
- Directiva 1999/13/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, *Jornal Oficial da União Europeia*, 11 de março de 1999.
- Directiva 2004/42/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, *Jornal Oficial da União Europeia*, 21 de abril de 2004.
- Dong, L.S., Tong, Y., An, Y.X., Tang, H., Zhuang, Y.G., Feng, Z.L. "Study of the Blends Containing Core-Shell Latex Polymer", *European Polymer Journal*, Vol. 33, 501, 1997.
- Durant, Y., Sunderberg, D.C., "An advanced computer algorithm for determining morphology development in latex particles", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 58, 1607, 1995.

- Egen, M., Zentel, R. "Surfactant-free emulsion of various methacrylates: towards monodisperse colloids for polymer opals", *Macromolecular Chemistry and Physics*, Vol. 205, 1479, 2004.
- Elizalde, O., Arzamendi, G., Leiza, J.R., Asua, J.M., "Seeded Semibatch Emulsion Copolymerization of n-Butyl Acrylate and Methyl Methacrylate", *Industrial Engineering Chemistry Research*, Vol. 43, p.7401, 2004.
- EN ISO 2555, "Plastics. Resins in the liquid state or as emulsions or dispersions. Determination of apparent viscosity by the Brookfield test method", European Committee for Standardization, 1999.
- EN ISO 1522, "Paints and varnishes. Pendulum damping test", European Committee for Standardization, 2006.
- EN ISO 1524, "Paints, varnishes and printing inks. Determination of fineness of grind", European Committee for Standardization, 2013.
- English, R.J., Raghavan, S.R., Jenkins, R.D., Khan, S.A., "Associative polymers bearing *n-alkyl* hydrophobes: rheological evidence for microgel like behavior", *Journal of Rheology*, Vol. 43, 11758, 1999.
- Esser, R.J., Devona, J.E., Setzbe, D.E., Wagemans, L., "Waterbased crosslinkable surface coatings", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 36, 45, 1999.
- Farbwerke A.G., "Mowilith Handbook", Hoechst, Fifth Edition, Frankfurt, 1972.
- Ferguson, C.J., Russell, G.T., Gilbert, R.G., "Synthesis of latices with hydrophobic cores and poly(vinyl acetate) shells 2. Use of poly(vinyl acetate) seeds", *Polymer*, Vol. 44, 2607, 2003.
- Fernandez, A.M., Held, U., Willing, A., Breuer, W.H., "New green surfactants for emulsion polymerization", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 53, 246, 2005.
- Fonseca, T., Relógio, P., Martinho, J., M., G., Farinha, J., P., S., "Preparation and surface Characterization of Polymer Nanoparticles Designed for Incorporation into Hybrid Materials", *Langmir*, Vol. 23, 5727, 2007.
- Foley, P., Pour, A.K., Beach, E.S., Zimmerman, J.B. "Derivation and synthesis of renewable surfactants", *Chemical Society Reviews*, Vol. 41, 1499, 2012.
- Fujimoto, T. "New introduction to surface active agents", Sanyo Chemical Industries, Ltd, Kyoto, 1985.

- Gandini, A., Balgacem, M.N., "Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources", Elsevier Science, Oxford, 2008.
- Gao, J., Penlidis, A., "Mathematical modeling and computer simulator/database for emulsions polymerizations", Progress in Polymer Science, Vol. 27, 403, 2002.
- Gilbert, R. G., "Emulsion Polymerization, a mechanistic approach", Academic Press, London, 1995.
- Goldschmidt, A.; Streibeger, H.J., "Basics of Coatings Technology", American Coatings Literature, 2003.
- González-Ortiz, L.J., Asua, J.M., "Development of Particle Morphology in Emulsion Polymerization. 1. Cluster Dynamics", Macromolecules, Vol. 28, 3135, 1995.
- González-Ortiz, L.J., Asua, J.M., "Development of of particle morphology in Emulsion Polymerization. 2. Cluster Dynamics in Reacting Systems", Macromolecules, Vol. 29, 383, 1996a.
- González-Ortiz, L.J., Asua, J.M., "Development of Particle Morphology in Emulsion Polymerization. 3.Cluster Nucleation and Dynamics in Polymerizing Systems", Macromolecules, Vol. 29, 4520, 1996b.
- Grady, M.C., "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", John Wiley & Sons, Inc, Vol. 10, Hoboken, 2004.
- Gu, S.J., Wang, Y.P, Zhang, F.A., "Study on Acrylic Emulsion with Core-shell Structure Containing High Hydroxyl Content", Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, Vol. 42, 771, 2005.
- Guo, T., Chen, X., Song, M., Zhang, B., "Preparation and properties of room temperature self-crosslinking poly(MMA-co-BA-co-St-co-VTES) latex film", Advanced Polymer Techonology, Vol. 24, 288, 2005.
- Guo, T., Chen, X., Song, M., Zhang, B., "Preparation and Properties of Core [Poly(styrene-*n*-butyl acrylate)]-Shell [Poly(styrene-methyl methacrylate – vinyltriethoxide silane)] Structured Latex Particles with Self-Crosslinking Characteristics", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 100, 1824, 2006.
- Hansen, F., Ugelstad, J., "Particle nucleation in emulsion polymerization. I A theory for homogeneous nucleation", Journal Polymer Science Polymer Chemistry, Vol. 16, 1653, 1978.

- Harkins, W., "A general theory of the mechanism of emulsion polymerization", *Journal of American Chemical Society*, Vol. 69, 1428, 1947.
- He, W.D., Cao, C.T., Pan, C.Y. "Formation mechanism of silicone rubber particles with core-shell structure by seeded emulsion polymerization", *Journal of Polymer Science*, Vol. 61, 383, 1996.
- He, W.D., Pan, C.Y. "Influence of reaction between second monomer and vinyl group of seed polysiloxane on seeded emulsion polymerization", *Journal of Polymer Science*, Vol. 80, 2752, 2001.
- Holmberg, K., "Novel Surfactants – Preparation, Applications and Biodegradability", Marcel Decker, Second Edition, New York, 2003.
- Huang, S., Fan, D., Lei, Y., Huang, H., "Alkoxysilane-Functionalized Acrylic Copolymer Latexes. I. Particle Size, Morphology, and Film-Forming Properties", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 94, 954, 2004.
- Hwang, M., Lin, L., Hwang, W. "Interfacial properties of modified natural polysaccharide carbohydrate surfactants", *PIERS Proceedings*, Vol. 25-28, 372, 2013.
- In, M., Zana, R., "Phase Behavior of Gemini Surfactants", *Journal of Dispersion Science and Technology*, Vol. 28, 143, 2007.
- Inoue, H., Matsumoto, A., Matsukawa, K., Ueda, A., Nagai, S., "Surface characteristics of polydimethylsiloxane—poly(methyl methacrylate) block copolymers and their PMMA blends", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 41, 1815, 1990.
- ISO 7724 – 1, "Paints and varnishes – Colorimetry. Part 1: Principles", International Organization for Standardization, 1984.
- ISO 7724 – 2, "Paints and varnishes – Colorimetry. Part 2: Colour measurement", International Organization for Standardization, 1984.
- ISO 7724 – 3, "Paints and varnishes – Colorimetry. Part 3: calculation of colour difference", International Organization for Standardization, 1984.
- ISO 4622, "Paints and varnishes – Pressure test for stackability", Instituto Português para a Qualidade, 1992.
- ISO 976, "Rubber and plastics. Polymer dispersions and rubber latices. Determination of pH", International Organization for Standardization, 1996.

- ISO 2115, "Plastics – Polymer dispersions – Determination of white point temperature and minimum film forming temperature", International Organization for Standardization, 1996.
- ISO 4576, "Plastics – Polymer dispersions: determination of sieve residue (gross particle and coagulum content)", International Organization for Standardization, 1996.
- Jones, D. J., "Methods and compositions for imparting stain resistance to nylon materials", Shaw Industries group Inc., EP1859097 (A1), 2007. PATENTE
- Kan, C.Y., Kong, X.Z., Yuan, Q., Liu, D.S., "Morphological prediction and its application to the synthesis of polyacrylate/polysiloxane core/shell latex particles", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 80, 2251, 2001.
- Kang, K., Kan, C., Du, Y., Liu, D., "Study of soap-free P(MMA-EA-AA or MAA) latex particles with narrow size distribution", *Polymers for Advanced Technologies*, Vol. 17, 193, 2006.
- Karlsson, O. J., Hassander, H., Colombini, D., "The effect of first-stage polymer T_g on the morphology and thermomechanical properties of structured polymer latex particles", *Comptes Rendus Chimie*, Vol. 6, 1233, 2003a.
- Karlsson, O. J., Stubbs, J.M., Carrier, R.H., Sundberg, D.C., "Dynamic modeling of non-equilibrium latex particle morphology development during seed emulsion polymerization", *Polymer Reaction Engineering*, Vol. 11, 589, 2003b.
- Kawaguchi, H., "Functional polymers microspheres", *Progress in Polymer Science*, Vol. 25, 1171, 2000.
- Kim, S.H., Son, W.K., Kim, Y.J., Kang, E., Kim, D., Park, C.W., Kim, W., Kim, H., "Synthesis of Polystyrene/Poly(butyl acrylate) Core-Shell Latex and Its Surface Morphology", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 88, 595, 2003.
- Kissa, E., "Coffee stain on textiles. Mechanisms of staining and stain removal", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol. 72, 793, 1995.
- Kondo, A., Kamura, H., Kigashitani, K., "Development and application of thermo-sensitive magnetic immunomicrospheres for antibody purification", *Applied Microbiology and Biotechnology*, Vol. 41, 99, 1994.
- Kong, X., Z., Ruckenstein, E., "Core-Shell Latex Particles Consisting of Polysiloxane-Poly(styrene-methyl methacrylate-acrylic acid): Preparation and Pore Generation", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 73, 2235, 1999.

- Kutschera, S., "Silane modified Acrylate Coatings, Chemistry and Performance", European Coatings Congress, 2009.
- Lee, D.I., "Emulsion Polymers and Emulsion Polymerization", ACS Symposium Series, nº165, American Chemical Society, Washington, D.C., 1981
- Lee, Y., Akiba, I., Akayama, S., "The study of surface segregation and the formation of gradient domain structure at the blend of poly(methyl methacrylate)/poly(dimethyl siloxane) graft copolymers and acrylate adhesive copolymers", Journal of Polymer Science, Vol. 87, 375, 2003.
- Lin, S.C., "Biosurfactants: Recent Advances", Journal of Chemical Technology and Biotechnology, Vol. 66, 109, 1996.
- Merkel, M.P., Dimonie, V.L., El-Aasser, Vanderhoff, J.W., "Morphology and grafting reactions in core/shell latexes", Journal of Polymer Science, Polymer Chem, Vol. 25, 1219, 1987.
- Mestach, D., "Reactive surfactants for comercial polymer dispersions", Progress in Colloid Polymer Science, Vol. 124, 37, 2004.
- Min, T.I., Klein A., El-Asser, M.S., Vanderhoff, J.W., "Morphology and grafting in polybutylacrylate-polystyrene core-shell emulsion polymerization", Journal of Polymer Science, Polymer Chem., Vol. 21, 2845, 1983.
- Nogueira, J.L., "Noções Básicas de Tintas e Vernizes", Coleção ARCP – Associação Rede de Competência em Polímeros, Volumes I, II e III, 2009.
- Norma Portuguesa NP 41, "Tintas e vernizes", Instituto Português para a Qualidade, 1982.
- Norma Portuguesa NP 1886, "Tintas e vernizes. Condições de aplicação para ensaios", Instituto Português para a Qualidade, 1986.
- Norma Portuguesa NP 4378, "Tintas e vernizes. Tintas aquosas lisas para paredes interiores de edifícios. Classificação e especificação", Instituto Português para a Qualidade, 1999.
- Norma Portuguesa NP EN ISO 234, "Tintas e vernizes. Medição da viscosidade com o viscosímetro Stormer", Instituto Português para a Qualidade, 1995.
- Norma Portuguesa NP EN ISO 2812, "Tintas e vernizes. Determinação da resistência aos líquidos. Parte 1: Imersão em líquidos diferentes de água", Instituto Português para a Qualidade, 1999.

- Norma Portuguesa NP EN ISO 2813, "Tintas e vernizes. Determinação do brilho especular de revestimentos por pintura não metálicos a 20 °, 60 ° e 85 °", Instituto Português para a Qualidade, 2001.
- Norma Portuguesa NP EN ISO 4624, "Tintas e vernizes. Ensaio de aderência por tracção", Instituto Português para a Qualidade, 2004.
- Norma Portuguesa NP EN ISO 2884, "Tintas e vernizes. Determinação da viscosidade usando viscosímetros rotativos. Parte 1: Viscosímetros de cone e prato funcionando a alta velocidade de corte", Instituto Português para a Qualidade, 2008.
- NP EN ISO 3251, "Tintas, vernizes e plásticos. Determinação do teor de matéria não volátil", Instituto Português para a Qualidade, 2009.
- Odian, G., "Principles of Polymerization", John Wiley & Sons, Inc., Fourth Edition, New Jersey, 2004.
- Oh, J. K., "Recent advances in Controlled/living Radical Polymerization in Emulsion and Dispersion", *Journal of Polymer Science: Part A*, Vol. 46, 6983, 2008.
- Pan, M., Zhang, L., Wan, L., Guo, R., "Preparation and characterization of composite resin by vinyl chloride grafted onto poly(BA-EHA)/poly(MMA-St)", *Polymer*, Vol. 44, 7121, 2003.
- Paul, S., Ranby, B., "Studies of methyl methacrylate-glycidyl methacrylate copolymers: copolymerization to low molecular weights and modification by ring-opening reaction of epoxy side groups", *Journal of Polymer Science Chemistry*, Vol. 14, 2449, 1976.
- Piirma, I., "Emulsion Polymerization", Academic Press, New York, 1982.
- Pinto, L.F.A., Goi, B.E., Schmitt, C.C., Neumann, M.G., "Photodegradation of Polystyrene Films Containing UV-Visible Sensitizers, *Journal of Research Updates in Polymer Science*, Vol. 2, 39, 2013.
- Poehlein, G. W., "Emulsion Polymerization", *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley-Interscience, New York, 1986.
- Ramly, R.A., Laftah, W.A., Hashim, S. "Core-shell polymers: a review", *Royal Society of Chemistry Advances*, Vol. 3, 15543, 2013
- Rånby, B., Lucki, J., "New aspects of photodegradation and photo-oxidation of polystyrene", *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 52, 1980

- Rinaudo, M., "Main properties and current applications of some polysaccharides as biomaterials", *Polymer International*, Vol. 57, 397, 2008.
- Rosen, S.L., "The physical limits of grafting in two-phase polymerization reactions", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 17, 1805, 1973.
- Roy, R.K., "A primer on the Taguchi Method", Society of Manufacturing Engineers, Michigan, 1990.
- Sajjadi, S., Brooks, B.W., "Semibatch emulsion polymerisation reactors: polybutyl acrylate case study", *Chemical Engineering Science*, Vol. 55, 4757, 2000.
- Sakdapipanich, J., Thananusont, N., Pukkate, N., "Synthesis of acrylate polymers by a novel emulsion polymerization for adhesive applications", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 100, 413, 2006.
- Schwartz M., Baumstark R., "Waterbased acrylates for Decorative Coatings", Vincentz Verlag, Manheim, 2001.
- Seggali, I., Dimonie, V.L., El-Aasser, M.S., Soskey, P.R., Mylonakis, S.G., "Core—shell structured latex particles. II. Synthesis and characterization of poly(*n*-butyl acrylate)/poly(benzyl methacrylate—styrene) structured latex particles", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 58, 401, 1995.
- Smith, W., Ewart, R., "Kinetics of emulsion polymerization", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 16, 592, 1948.
- Specialchem [página na internet], Waterborne Coatings and Inks Market European Region Trend Report, 2012, disponível em <http://www.specialchem4coatings.com/common/shared/ctl/displayfile.aspx?id=14763>.
- Specialchem [página na internet], CIELab Method, 2013, disponível em <http://www.specialchem4coatings.com/tc/color-handbook/?id=cielab>.
- Stoye, D., Freitag, W., "Paints, Coatings and Solvents second, completely revised edition", Wiley-VCH Verlag GmbH, Second Edition, Weinheim, 1998.
- Stubbs, J.M., Karlsson, O., Jonsson, J.E., Sundberg, E., Durant, Y., Sundberg, D.C., "Non-equilibrium particle morphology development in seeded emulsion polymerization. 1: penetration of monomer and radicals as a function of monomer feed rate during second stage polymerization", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 152, 255, 1999.

- Stubbs, J.M., Sundberg, D.C., "Non-equilibrium particle morphology development in seeded emulsion polymerization. III: Effect of Initiator End Groups", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 91, 1538, 2004.
- Stubbs, J.M., Sundberg, D.C., "Non-equilibrium particle morphology development in seeded emulsion polymerization. IV: Influence of Chain Transfer Agent", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 102, 945, 2006a.
- Stubbs, J.M., Sundberg, D.C., "Non-equilibrium particle morphology development in seeded emulsion polymerization. V: The Effect of Crosslinking Agent Agent", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 102, 4520, 2006b.
- Sundberg, D.C., Durant, Y.G., "Latex Particle Morphology, Fundamental aspects: A Review", *Polymer Reaction Engineering*, Vol. 11, 379, 2003.
- Tasdelen, M.A., Kahveci, M.U, Yagci, Y, "Telechelic polymers by living and controlled/living polymerization methods", *Progress in Polymer Science*, Vol. 36, 455, 2011.
- Thickett, S.C., Gilbert, R.G., "Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms", *Polymer*, Vol. 48, 6965, 2007.
- Timperley, C.M., Arbon, R.E., Bird, M., Brewer, S.A., Parry, M.W., Sellers, D.J., Willis, C.R."Bis(fluoroalkyl)acrylic and methacrylic phosphate monomers, their polymers and some of their properties", *Journal of Fluorine Chemistry*, Vol.121, 23, 2003.
- Tissot, I., Novat, C., Lefebvre, F., Bourgeat-Lami, E., "Hybrid latex particles coated with silica", *Macromolecules*, Vol. 34, 5737, 2001.
- Tolue, S., Moghbeli, M.R., Ghafelebashi, S.M., "Preparation of ASA (acrylonitrile-styrene-acrylate) structural latexes via seeded emulsion polymerization", *European Polymer Journal*, Vol. 45, 714, 2009.
- Turner, J.S., Cheng, Y.L., "Morphology of PDMS-PMAA IPN Membranes", *Macromolecules*, Vol. 33, 3714, 2000.
- Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH, Vol. A21, Seven Edition, Weinheim, 2009.
- Unzenta, E., Forcada, J., "Semicontinuous emulsion copolymerization of methyl methacrylate and n-butyl acrylate: 2. Effect of mixed emulsifiers in unseeded polymerization", *Polymer*, Vol. 36, 4301, 1995.

- Wang, G.J., Kang, C.S., Jin, R.G., "Synthesis of Acrylic Core-Shell Composite Polymers and Properties of Plastisol-Gels", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 50, 55, 2004.
- Wang, H.H., Li, X.R., Fei, G.Q., Mou, J., "Synthesis, morphology and rheology of core-shell silicone acrylic emulsion stabilized with polymerisable surfactant", *Express Polymer Letters*, Vol. 4, 670, 2010.
- Wang, G., Lu, M., Wu, H., "Preparation of poly(methyl methacrylate) by ATRP using initiators for continuous activator regeneration (ICAR) in ionic liquid/microemulsions", *Polymer*, Vol. 53, 1093, 2012.
- Wang, P.H., Pan, C.Y., "Preparation of Styrene/Acrylic Acid Copolymer Microspheres: Polymerization Mechanism and Carboxyl Group Distribution", *Colloid Polymer Science*, Vol. 280, 152, 2002.
- Ware, A.M., Waghmare, J.T., Momim, S.A., "Alkylpolyglycoside: Carbohydrate Based Surfactant", *Journal of Dispersion Science and Technology*, Vol. 28, 437, 2007.
- Xiao, X., Liu, J., "Synthesis and Characterization of Fluorine-containing Polyacrylate Emulsions with Core-Shell Structure", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Vol. 16, 626, 2008.
- Yang, M., Dan, Y., "Complexation of poly(dimethylsiloxane)/poly(methyl methacrylate-co-butyl acrylate-co-methacrylic acid) latex with poly(dimethylsiloxane)/poly(vinyl acetate-co-butyl acrylate) latex", *Journal of applied Polymer Science*, Vol. 92, 2522, 2004.
- Yamak, H.B., "Emulsion Polymerization: Effects of Polymerization Variables on the Properties of Vinyl Acetate Based Emulsion Polymers", 2013 disponível em <http://www.intechopen.com/books/polymer-science/emulsion-polymerization-effects-of-polymerization-variables-on-the-properties-of-vinyl-acetate-based>.
- Zhao, K, Sun, P., Liu, D., Dai, G., "The formation mechanism of poly(vinyl acetate)/poly(butyl acrylate) core/shell latex in two-stage seeded semi-continuous starved emulsion polymerization process", *European Polymer Journal*, Vol. 40, 89, 2004.
- Zheng J., Zhang, L., Du, Z., Zhang, C., Li, H., "Tribopolymerization of *n*-butyl acrylate on the steel-steel rubbing surface", *Tribology International*, Vol. 4, 769, 2008.
- Zhou, P.G., Frisch, H.L., Rogovina, L., Makarova, L., Zhdanov, A., Sergeienko, N., "Interpenetrating polymer networks of poly(dimethyl siloxane-urethane) and poly(methyl methacrylate)", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 31, 2481, 1993.

Zlokarnik, M., "Scale-up in chemical engineering", Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002.

