



M 2018

U. PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

PROPRIEDADES DE POLÍMEROS E DE ADESIVOS SENSÍVEIS À PRESSÃO DE BASE AQUOSA

MARTA SOFIA TEIXEIRA PINTO CUNHA
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Propriedades de polímeros e de adesivos sensíveis à pressão de base aquosa

Dissertação de Mestrado

de

Marta Sofia Teixeira Pinto Cunha

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

H.B. Fuller



Orientador na FEUP: **Dr. Ricardo Santos**

Orientador na H.B. Fuller: **Dr^a. Rosa Maria Barbosa**



Departamento de Engenharia Química

julho de 2018

Agradecimentos

A toda a equipa com quem tive o prazer de trabalhar na H.B. Fuller. À minha orientadora, Dr^a Rosa Maria, por toda a sua disponibilidade e conhecimentos transmitidos fundamentais na minha aprendizagem. À Carla, à Helena e à Patrícia por toda a ajuda prestada e pela presença constante na resolução de problemas. Ao Rui e ao Santos por terem sido o meu braço direito no laboratório e por me transmitirem toda a experiência. À Célia, à Anabela, à Daniela, ao Joaquim e ao Filipe por me proporcionarem uma excelente integração.

Ao meu orientador académico, professor Ricardo Santos, pelo acompanhamento prestado ao longo destes meses.

Às minhas amigas pelo ombro amigo e pelos momentos incríveis que me proporcionaram durante estes anos de faculdade.

Aos meus pais pelo apoio, pela confiança e por me darem as condições necessárias para que eu concretize os meus objetivos.

Um especial agradecimento ao Bruno pela força que me permitiu não baixar os braços ao primeiro obstáculo, pela paciência e compreensão e sobretudo por estar sempre do meu lado qualquer que seja a circunstância.

O Dr. Ricardo Santos, orientador desta dissertação, é membro integrado do Laboratório Associado LSRE-LCM financiado pelo Projeto POCI-01-0145-FEDER-006984, Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do COMPETE2020 - Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia.



“We must have perseverance and above all confidence in ourselves.”

Marie Curie

Resumo

Os tensoativos alquilfenóis etoxilados (a seguir designados por APEO, *alkylphenol ethoxylates*) são amplamente utilizados em processos de polimerização radicalar em emulsão aquosa e na produção de adesivos também aquosos. No entanto, preocupações crescentes com a poluição ambiental por parte dos órgãos reguladores, têm motivado o desenvolvimento de produtos mais amigos do ambiente. O objetivo deste trabalho é o estudo de alternativas para estes compostos assim como a avaliação da influência da alteração dos tensoativos, tanto nas emulsões resultantes da polimerização como nas propriedades de desempenho do produto final (adesivo).

Este trabalho divide-se em duas fases: a síntese de copolímeros pelo processo de polimerização em emulsão e a produção de adesivos sensíveis à pressão (a seguir designados por PSA, *pressure sensitive adhesives*). Nesta primeira etapa foram produzidos dois copolímeros aquosos e caracterizados seguindo os métodos utilizados pela empresa. Em primeiro lugar os métodos de caracterização básica (viscosidade, pH, teor em sólidos e monómero residual) onde se avaliam as propriedades do polímero, seguidos da caracterização complementar (absorção à água, temperatura mínima de filmificação, distribuição do tamanho médio de partícula, estabilidade da armazenagem, sedimentação 24 horas e controlo da sedimentação), onde se testam as propriedades do produto na sua aplicação. A segunda etapa, a produção de PSA, por sua vez, divide-se na fase de produção e na posterior avaliação das propriedades de desempenho do adesivo.

Os tensoativos testados neste trabalho permitiram tirar conclusões. No geral, obtiveram-se bons resultados uma vez que se encontrou, no mínimo, um tensoativo alternativo para cada uma das formulações estudadas. No entanto, uma vez que se tratam de reações químicas, há uma grande variabilidade no que diz respeito ao comportamento dos polímeros sintetizados e, portanto, são necessários mais ensaios para a validação dos tensoativos.

Palavras Chave (Tema):

polímeros, polimerização em emulsão, adesivos, tensoativos.

Abstract

Alkylphenol ethoxylated surfactants (APEO) are widely used in aqueous emulsion polymerization processes and in the production of also aqueous adhesives. However, growing concerns about environmental pollution have motivated the development of more environmentally friendly products. The objective of this work is the study of alternatives for these compounds as well as the evaluation of the influence of the replacement of the surfactants, both in the emulsions resulting from the polymerization and in the performance properties of the final product (adhesive).

This work is divided into two phases: the synthesis of copolymers by the emulsion polymerization process and the production of pressure sensitive adhesives (PSA). In this first step, two aqueous copolymers were produced and characterized following the methods used by the company. Firstly the basic characterization methods (viscosity, pH, solids content and residual monomer), where the properties of the polymer are evaluated, followed by the complementary characterization (water absorption, minimum film formation temperature, particle size distribution, storage stability, sedimentation by 24 hours and sedimentation control), in which the properties of the product are tested in their application. The second step, PSA production, in turn, is divided into the production phase and subsequent evaluation of the performance properties of the adhesive.

The surfactants tested in this work allowed conclusions to be drawn. In general, good results were obtained since at least one alternative surfactant was found for each of the formulations studied. However, since they are chemical reactions, there is a great variability with respect to the behavior of the synthesized polymers and, therefore, more tests are required for the validation of surfactants.

Key words: polymers, emulsion polymerization, adhesives, surfactants

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

2 de julho de 2018

Índice

1	Introdução	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	1
1.3	Contributos do Trabalho	1
1.4	Organização da Tese	2
2	Contexto e Estado da Arte	3
2.1	Adesivos	3
2.1.1	Adesivos sensíveis à pressão (PSA)	4
2.1.2	Métodos de avaliação de desempenho do adesivo	4
2.1.3	Formulação dos PSA	5
2.2	Polimerização radicalar em emulsão aquosa	6
2.2.1	Mecanismos da nucleação das partículas	7
2.2.2	Descrição do processo de polimerização radicalar em emulsão aquosa	7
2.2.3	Processos da polimerização radicalar em emulsão aquosa	9
2.2.4	Principais componentes da polimerização radicalar em emulsão aquosa	9
2.3	Tensioativos	11
2.3.1	Classificação dos tensioativos	11
2.3.2	O papel dos tensioativos na polimerização radicalar em emulsão aquosa	12
2.3.3	Tensioativos na formulação de adesivos	13
2.3.4	Os alquilfenóis etoxilados (APEO)	13
2.3.5	Estrutura molecular dos APEO	13
2.3.6	Critério seleção do tensioativo	14
3	Materiais e Métodos	17
3.1	Produção dos polímeros por polimerização radicalar em emulsão aquosa	17
3.1.1	Matérias primas	17
3.1.2	Equipamento	17
3.1.3	Processo de polimerização radicalar em emulsão aquosa	18
3.2	Caracterização dos polímeros e adesivos aquosos	19

3.2.1	Viscosidade de Brookfield, teor em sólidos, pH e monómero residual	19
3.2.2	Absorção à água.....	21
3.2.3	Temperatura mínima de filmificação (TMF)	21
3.2.4	Distribuição do tamanho médio da partícula	22
3.2.5	Estabilidade na armazenagem	22
3.2.6	Sedimentação 24 horas	22
3.2.7	Controlo da sedimentação	22
3.3	Produção do adesivo sensível à pressão (PSA)	23
3.3.1	Matérias-primas	23
3.3.2	Equipamento	23
3.3.3	Método de produção	24
3.3	Caracterização do adesivo sensível à pressão (PSA).....	24
3.3.1	Métodos de teste das características dos adesivos.....	25
4	Resultados e Discussão	27
4.1	Polímeros e adesivos aquosos	27
4.1.1	Adesivo VA	28
4.1.2	Adesivo STA	33
4.2	Adesivos sensíveis à pressão (PSA).....	37
4.2.1	Caracterização das preparações intermédias – Resinas	37
4.2.2	Caracterização do PSA	39
4.2.3	Testes das características do PSA	40
5	Conclusões	44
6	Avaliação do trabalho realizado	45
6.1	Objetivos Realizados	45
6.2	Limitações e Trabalho Futuro.....	45
6.3	Apreciação Final.....	45
7	Referências.....	46

Lista de Figuras

Figura 1. Adesão e coesão entre um adesivo e um substrato (H.B. Fuller Company, 2016).	3
Figura 2. Tipos de roturas que ocorrem em adesivos (H.B. Fuller Company, 2012).	5
Figura 3. Taxa de polimerização em função da taxa de conversão nos três diferentes intervalos (M. Khaddazh et al., 2012).	8
Figura 4. Monómeros utilizados na polimerização em emulsão e os respetivos valores de Tg (H.B. Fuller Company, 2012).	10
Figura 5. Representação esquemática de uma molécula de tensoativo. (H.B.Fuller Company, 2012).....	11
Figura 6. Fórmula geral da estrutura de uma molécula de alquilfenol etoxilado (Vlaardingen et al., 2003).	13
Figura 7. Estruturas químicas dos compostos alternativos aos APEO. a) oxoálcool etoxilado; b) álcool linear etoxilado; c) álcool isotridecil etoxilado; d) álcool secundário etoxilado (Fernandez et al., 2005).	14
Figura 8. Esquema da montagem do equipamento necessário na polimerização em emulsão.....	18
Figura 9. Esquema do processo de polimerização em emulsão. (H.B. Fuller Company, 2012)	19
Figura 10. Viscosímetro de Brookfield.	19
Figura 11. Hastes do viscosímetro de Brookfield.	19
Figura 12. Fotografia do equipamento de medição do TMF.....	21
Figura 13. Equipamento de medição da distribuição do tamanho de partícula. (Malvern Panalytical, 2018)	22
Figura 14. Fotografia das amostras em controlo de sedimentação.....	23
Figura 15. Equipamento utilizado na produção do PSA.	23
Figura 16. Aplicador automático utilizado no espalhamento dos filmes de PSA.	24
Figura 17. Barras de aplicação do filme de PSA.....	24
Figura 18. Esquemas do teste de peel a a) 90° e a b) 180°. (Awajaaet al., 2009).....	25
Figura 19. Fotografia de um ensaio de shear.....	25
Figura 20. a) Fotografia de um ensaio de tack; b) Ilustração do ensaio de tack (Awajaa et al., 2009).	26
Figura 21. a) Comparação da distribuição do tamanho de partícula do copolímero VA-Ref com o copolímero VA-A; b) Comparação da distribuição do tamanho de partícula do copolímero VA-Ref com o	

copolímero VA-B; c) Comparação da distribuição do tamanho de partícula do copolímero VA-Ref com o copolímero VA-C.....	29
Figura 22. Comparação dos valores de TMF do copolímero e do adesivo VA.....	32
Figura 23. Controlo da estabilidade do Adesivo VA.	32
Figura 24. Comparação da distribuição do tamanho de partícula dos adesivos STA-D, STA-E e STA-Ref (lote industrial).	34
Figura 25. Valores de TMF do adesivo STA.	35
Figura 26. Filmes do adesivo STA no método de absorção à água. a) filme antes de ser submerso em água. b) filme após 24h submerso em água.....	36
Figura 27. Controlo da estabilidade do adesivo STA.....	36
Figura 28. Distribuição do tamanho de partícula das resinas: a) comparação da Resina-F com a Resina – Ref (laboratorial); b) comparação da Resina-F com a Resina – Ref (lote industrial).	38
Figura 29. Fotografia representativa da ocorrência de fibre tear em cartão.	41
Figura 30. Fotografia representativa da ocorrência de paper tear em cartão.....	41
Figura 31. Fotografia representativa da ocorrência de paper tear em HDPE.	41
Figura 32. Fotografia representativa da ocorrência de paper tear em vidro.	41
Figura 33. Resultados dos testes de tack nos diferentes substratos: a) vidro; b) HDPE; c) cartão.....	42
Figura 34. Resultados do teste de shear.	43

Lista de Tabelas

Tabela 1. Propriedades dos tensioativos de acordo com o valor HLB. (The Dow Chemical Company, 2018).....	15
Tabela 2. Matérias primas utilizadas na polimerização em emulsão	17
Tabela 3. Propriedades físico-químicas dos monómeros analisados (SpecialChem, 2017).....	20
Tabela 4. Tensioativos utilizados na produção dos copolímeros e as suas principais características.	27
Tabela 5. Propriedades críticas dos copolímeros.	28
Tabela 6. Resultados da distribuição do tamanho de partícula dos copolímeros.	30
Tabela 7. Resultado da distribuição do tamanho de partícula dos testemunhos industriais e do copolímero VA-Ref.	30
Tabela 8. Propriedades físico-químicas do adesivo VA.....	31
Tabela 9. Resultados das propriedades físico-químicas do adesivo STA	33
Tabela 10. Distribuição do tamanho de partícula do adesivo STA.	34
Tabela 11. Valores de absorção à água do adesivo STA.....	35
Tabela 12. Tensioativos utilizados na produção do adesivo PSA e as suas principais características.....	37
Tabela 13. Propriedades físico-químicas das resinas.	38
Tabela 14. Distribuição do TMP das resinas em estudo.....	38
Tabela 15. Propriedades físico-químicas do PSA.	39
Tabela 16. Valores do teste de peel a 180° durante 20 minutos.	40
Tabela 17. Resultados do teste de tack.....	42
Tabela 18. Resultados do teste de shear.	43

Notação e Glossário

AA	Absorção à água	%
MR	Monómero residual	ppm
Tg	Temperatura de transição vítrea	°C
TMF	Temperatura mínima de filmificação	°C
TMP	Tamanho médio de partícula	μm
TS	Teor de sólidos	%

Letras gregas

μ	média
σ	desvio padrão

Lista de Siglas

2-EHA	2-ethylhexil acrylate
APEO	Alkylphenol ethoxylate
CMC	Concentração micelar crítica
DTMP	Distribuição do tamanho médio de partícula
FTM	FINAT test methods
HDPE	High density polyethylene
HLB	Hydrophilic-lipophilic balance
MSDS	Material Safety Data Sheet
PSA	Pressure sensitive adhesives
STA	Styrene acrylic
TDS	Technical Data Sheet
VA	Vinyl acrylic
VAM	Vinyl acetate monomer

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Os tensoativos alquilfenóis etoxilados (APEO) são amplamente utilizados em processos de polimerização radicalar em emulsão aquosa e na produção de adesivos também aquosos devido à sua eficácia, economia e facilidade de manuseio.

No entanto, a atual situação de exposição dos APEO na Europa suscita preocupações. Desta forma, a Comissão Europeia anunciou a inclusão de nonilfenol etoxilados (*nonylphenol ethoxylates*, NPEO) e octilfenol etoxilados (*octylphenol ethoxylates*, OPEO) ao Anexo XIV, lista de produtos químicos sujeitos a autorização no âmbito do Registo, Avaliação, Autorização e Restrição de Substâncias Químicas (REACH) da UE no Jornal Oficial da União Europeia, a 14 de junho de 2017. Este regulamento entrou em vigor a 4 de julho de 2017 (European Chemical Industry Council, 2017).

Realizado em ambiente empresarial, este trabalho teve como objetivo a pesquisa e validação de alternativas para os APEO em formulações de adesivos e polímeros em emulsão aquosa. Este estudo consiste em entender a influência da substituição dos tensoativos não só durante a produção do adesivo, mas também nas propriedades finais.

1.2 Apresentação da Empresa

A H.B. Fuller é uma empresa multinacional, com sede em Willow Lake, nos Estados Unidos, líder do mercado de produção e comercialização de adesivos industriais. Focada no aperfeiçoamento dos seus produtos, tal como sugere o seu lema: “Our focus is clear. Perfecting adhesives”, tem fábricas em 34 países e comercializa adesivos para diversas aplicações, tais como embalagens, produtos de higiene, indústria automóvel, eletrónica, entre outros.

No polo de Mindelo são produzidos adesivos base aquosa, adesivos base solvente, adesivos termofundíveis (hot melt) e polímeros em emulsão aquosa.

1.3 Contributos do Trabalho

Este trabalho foi um estudo inicial de alternativas para que a H.B. Fuller possa substituir nas suas formulações os alquilfenóis etoxilados. Desta forma, foi avaliada a influência de tensoativos contrastipos em polímeros e adesivos, registando-se na base de dados do departamento de desenvolvimento quais as melhores alternativas para se proceder à substituição.

1.4 Organização da Tese

Esta tese está dividida em seis capítulos. O primeiro é um capítulo introdutório onde é explicada a importância e relevância deste trabalho, bem como uma breve introdução ao local onde foi desenvolvido. No segundo capítulo apresentam-se os princípios fundamentais e referências de estudos desenvolvidos no mesmo âmbito de trabalho. O terceiro capítulo descreve as principais matérias primas e as várias metodologias utilizadas para o desenvolvimento e caracterização dos adesivos. No quarto capítulo são discutidos os resultados. Por sua vez, este capítulo está subdividido em duas partes. A primeira diz respeito ao processo de polimerização em emulsão, onde é feita a caracterização dos copolímeros/adesivos produzidos, e a segunda parte refere-se à caracterização físico-química e avaliação do desempenho de um adesivo sensível à pressão (PSA). No quinto capítulo apresentam-se as conclusões do trabalho desenvolvido e por fim, no sexto capítulo, são referidos os objetivos realizados, as limitações deste trabalho, algumas considerações para eventuais desenvolvimentos futuros e uma apreciação global do estudo desenvolvido.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Adesivos

Segundo Packer (1990), um adesivo é um material usado para manter duas superfícies juntas. Para o autor, um adesivo deve molhar as superfícies, desenvolver forças após a aplicação e permanecer estável. Desta forma, para ser considerado um adesivo, um material tem de cumprir 4 requisitos principais:

- Tem de molhar a superfície – o adesivo, ainda em estado aquoso, deve fluir pelas superfícies que se pretendem unir, de forma a ocupar o lugar do ar ou de contaminantes que poderão existir;
- Tem de aderir às superfícies, ou seja, após fluir sobre toda a superfície, deve começar a aderir e permanecer estável, tornando-se pegajoso;
- Tem de desenvolver resistência – o material deve então alterar a sua estrutura de forma a se tornar mais rígido ou não-pegajoso, garantindo sempre a aderência;
- Tem de permanecer estável, isto é, o material deve permanecer inalterado com a idade, condições ambientais e outros fatores, de forma a assegurar as propriedades desejadas.

Os materiais denominados adesivos são aqueles que promovem a adesão entre dois substratos, pela ação de forças intermoleculares. A adesão é um parâmetro termodinâmico que quantifica a interação interatômica e intermolecular entre duas superfícies e engloba a química das superfícies, a física, a reologia, a química e a física dos polímeros e a análise de fraturas (Awajaa et al., 2009). Por outro lado, a coesão representa a capacidade de um material permanecer unido pela sua atração intermolecular. Os fenómenos de adesão e coesão podem ser entendidos pela Figura 1. É importante realçar que a ciência da adesão engloba não só a formação da adesão, mas também a caracterização da interface adesiva, a quebra dessa mesma interface e a análise da falha da interface (Marshall et al., 2010).

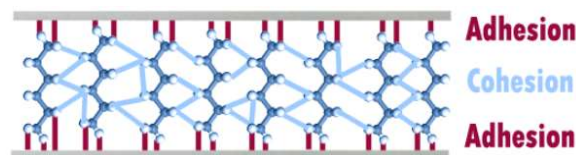


Figura 1. Adesão e coesão entre um adesivo e um substrato (H.B. Fuller Company, 2016).

2.1.1 Adesivos sensíveis à pressão (PSA)

Para Foster, Lovell e Rabjohns (2008), os adesivos sensíveis à pressão são amplamente utilizados devido à capacidade de formar ligações com as superfícies onde são aplicados através de uma baixa pressão de contacto (Foster et al., 2009).

Os PSA apresentam propriedades específicas de pegajosidade (*tack*), de arranque (*peel*) e de resistência ao cisalhamento (*shear*). Estas particularidades são influenciadas pela combinação de monómeros com diferentes temperaturas de transição vítrea (*Tg*).

Existem duas grandes categorias de PSAs: permanentes e removíveis. Adesivos permanentes são adesivos formulados para aderir ao substrato onde são aplicados e para que não sejam removidos sem danificar o rótulo ou o substrato, enquanto os adesivos removíveis, por sua vez, são formulados de forma a que possam ser removidos e a não danificar o rótulo, nem deixarem resíduos no substrato (Avery Dennison, 2011).

Os polímeros acrílicos são amplamente utilizados no fabrico de PSAs com vantagens únicas, como transparência e propriedades adesivas, tal como a pegajosidade devido à baixa *Tg* (Jin et al., 2009). Para PSAs permanentes, os componentes acrílicos oferecem boas propriedades de *tack* e de *peel*. Para uso removível, os PSA acrílicos têm boa estabilidade mecânica e força coesiva (Avery Dennison, 2011).

Os adesivos aquosos são a escolha preferencial relativamente aos PSAs de base solvente para a maioria das aplicações de escritório, tais como fita de escritório comum, fita adesiva, fitas de embalagem (para selagem de caixa de cartão), notas adesivas, selos postais, curativos médicos e etiquetas de papel. Os PSA são usados para a maioria dos rótulos de produtos, decalques, gráficos comerciais e fitas de dois lados. São ainda usados para uma variedade de aplicações na montagem de produtos, assim como na indústria mobiliária (da Silva et al., 2011).

2.1.2 Métodos de avaliação de desempenho do adesivo

Os PSAs possuem características específicas de adesão, de acordo com a aplicação a que se destinam, necessária para a colagem e descolagem, e coesão, necessária contra a descolagem. A adesão é caracterizada pela pegajosidade (*tack*) e pelo arranque (*peel*), enquanto a coesão é descrita pela resistência ao cisalhamento (*shear*).

Tack é a propriedade medida quando o adesivo entra em contacto com o substrato a ser colado, caracterizando-se como a adesão inicial do adesivo, ou seja, é a força necessária para separar o adesivo do substrato após um curto período de tempo de contacto (tesa, 2016).

Por sua vez, *peel* é a força requerida para remover um adesivo de um substrato. Os testes de *peel* são críticos na avaliação de adesivos permanentes. Estes ensaios dão uma medida de força adesiva ou coesiva, dependendo do modo de rotura. A rotura adesiva ocorre na interface entre o adesivo e um dos

aderentes, ficando esse aderente sem resíduos de adesivo. O adesivo fica totalmente no outro aderente, sendo indício de falha na adesão provocada possivelmente por uma má preparação da superfície. Por outro lado, a ruptura coesiva ocorre quando a ligação entre o adesivo e o substrato é mais forte do que a resistência interna do próprio adesivo, ficando ambas as superfícies dos aderentes cobertas por adesivo (Figura 2) (Faneco, 2014).

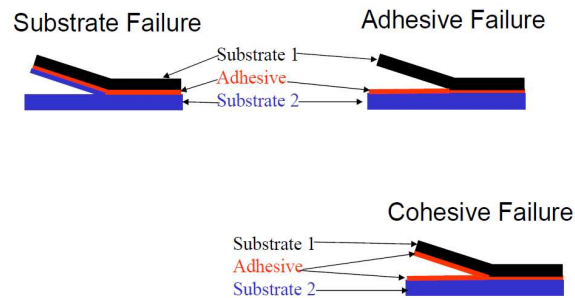


Figura 2. Tipos de roturas que ocorrem em adesivos (H.B. Fuller Company, 2012).

Relativamente ao *shear*, sabe-se que é a propriedade do PSA que permite medir a força interna de um adesivo (forças coesivas). Um teste de resistência ao cisalhamento determina a tensão de corte máxima que é mantida antes que um adesivo sofra ruptura de coesão (Benedek, 2004).

O equilíbrio dessas propriedades, adesão/coesão, incorpora o caráter sensível à pressão do adesivo. A fim de alcançar uma boa adesão, a fase de adesão envolve algum tempo de permanência. Durante este tempo, o adesivo deve fluir na ausência de quaisquer forças aplicadas externamente (Benedek, 2004).

2.1.3 Formulação dos PSA

O processo usado para a produção dos polímeros dos PSAs é a polimerização radicalar em emulsão aquosa.

Fazem parte da formulação polímeros acrílicos, promotores de adesão (*tackifiers*), plastificantes, reticulantes (*crosslinkers*), agentes neutralizadores, tensioativos, espessantes, anti espumas e conservantes. Cada componente desempenha um papel muito importante na determinação das propriedades finais do adesivo.

Os monómeros normalmente utilizados para produzir as emulsões de PSA acrílicos são o acrilato de n-butilo e o acrilato de 2-etilhexilo (2-EHA), com os quais é possível produzir copolímeros de baixa *Tg* (com características de elevada pegajosidade e flexibilidade) (Lovell et al., 2009). Os monómeros mais duros, tais como acrilato de metilo ou acrilato de etilo, são usados para conferir características de adesão e coesão específicas. Os monómeros que contêm ácido carboxílico, como o ácido metacrílico e o ácido acrílico, são também utilizados para garantir a estabilidade coloidal do polímero, permitem a formação de

ligações mais fortes aos substratos polares e proporcionam reticulação física através de agrupamento de iões (Lovell et al., 2009).

Os monómeros que apresentam baixa T_g , também melhoram as propriedades de *peel* de forma mais eficaz do que os monómeros de alta T_g . O desempenho de *shear* de um PSA representa a coesão do sistema. O método fundamental para melhorar o *shear* é aumentar a densidade de reticulação do adesivo, aumentando a funcionalidade dos componentes do sistema. A utilização de resinas (*tackifiers*) que apresentam valores de T_g mais elevados, fará com que os valores de *shear* de um PSA aumentem significativamente.

Os promotores de adesão (*tackifiers*) têm como principal objetivo aumentar a resistência à remoção (*peel*) a pegajosidade do adesivo (*tack*). Para este efeito, usam-se usualmente resinas poliméricas. Os plastificantes são compostos com baixo peso molecular e que servem para promover o deslizamento ou escoamento do PSA, baixando os valores de T_g (Benedek, 2004). Os plastificantes têm como função aumentar o *tack* do adesivo. A adesão é um equilíbrio entre o desempenho do *tack* e do *shear*. Produtos de baixa T_g que possuem boas propriedades coesivas exibem alto desempenho de *peel*. O peso molecular mais alto melhora a coesão (European Coatings Journal, 2007).

Os reticulantes, ou *crosslinkers*, promovem as reações de reticulação com o objetivo de inibir a mobilidade das moléculas poliméricas formando ligações químicas entre as cadeias de PSA, o que faz aumentar o peso molecular do polímero e impede ainda a sua posterior fusão (Jin et al., 2009). O *tack* é principalmente afetado pela densidade de reticulações ou pela funcionalidade do adesivo. Uma menor densidade de reticulação geralmente resultará num aumento do *tack* dando maior flexibilidade, auxiliando na conformidade e humedecimento dos substratos (European Coatings Journal, 2007).

Os espessantes são usados para ajustar a viscosidade e a reologia dos adesivos de acordo com a sua aplicação e devem ser usados na menor quantidade possível.

2.2 Polimerização radicalar em emulsão aquosa

A polimerização radicalar em emulsão aquosa como forma de preparação de dispersões aquosas foi utilizada pela primeira vez durante a Segunda Mundial para a produção de borrachas sintéticas a partir de butadieno e estireno. Atualmente, esta técnica está presente na síntese de diferentes tipos de polímeros aquosos comerciais.

O primeiro mecanismo proposto para polimerização em emulsão foi o mecanismo micelar descrito por Harkins na década de 40 (Harkins, 1947) que, posteriormente, veio a ser estudado, desenvolvido e até publicado por Smith e Ewart (Dunn, 1997). Estes autores conseguiram obter a primeira teoria quantitativa que consiste em equações para determinar a taxa de polimerização e o número de partículas de látex para a polimerização em emulsão. A teoria sustenta a hipótese de que o sistema contém as gotículas de monómero estabilizadas (cerca de 1-10 μm de diâmetro) dispersas na fase aquosa contínua com o auxílio de um

tensioativo no início da polimerização. As moléculas de tensioativo presentes têm a facilidade em se orientarem numa direção específica para formar agregados, conhecidos como micelas.

2.2.1 Mecanismos da nucleação das partículas

Os tensioativos mantêm as gotículas de emulsão e, posteriormente, as partículas de polímero estáveis contra a coalescência/agregação. Além disso, o tensioativo desempenha outro papel importante na polimerização em emulsão além da estabilização: está envolvido no mecanismo de nucleação (isto é, como as partículas são formadas) das partículas de polímero.

A quantidade de tensioativo utilizada é fundamental para controlar a distribuição do tamanho de partículas. Como as moléculas de tensioativo são adicionadas a uma emulsão, algumas permanecem dissolvidas na fase aquosa, enquanto outras adsorvem sobre a superfície das gotículas de emulsão (Anderson & Daniels, 2003).

À medida que a concentração de tensioativo livre na fase aquosa aumenta, atinge um ponto em que nenhum tensioativo adicional é solúvel. Este ponto é conhecido como concentração micelar crítica (CMC). Qualquer tensioativo adicionado após a CMC ter sido alcançada, irá associar-se em agregados chamados micelas. Os núcleos das micelas são hidrofóbicos e atraem as gotículas de monómero estabilizadas, inchando assim as micelas (Anderson & Daniels, 2003).

Os radicais gerados pelo iniciador reagem com o monómero dissolvido na fase aquosa para formar oligoradicaís. Uma vez que os oligoradicaís atingem um comprimento crítico de cadeia, podem agregar para formar partículas primárias por nucleação homogénea, entrar em micelas inchadas de monómero para formar partículas primárias por nucleação micelar ou inserir gotículas de monómero diretamente para causar nucleação de gotículas (Anderson & Daniels, 2003).

De modo a garantir o sucesso da polimerização em emulsão, isto é, a obtenção do polímero com as propriedades pretendidas, é fundamental conhecer e controlar os principais fatores que influenciam as propriedades finais de uma emulsão. Esses fatores incluem os monómeros constituintes, o sistema de iniciação, o sistema de estabilização e as condições reacionais como a temperatura, tempos de adição ou até mesmo a pressão.

2.2.2 Descrição do processo de polimerização radicalar em emulsão aquosa

De acordo com as teorias propostas por Harkins e Smith e Ewart, o mecanismo de polimerização em emulsão ocorre em três intervalos, incluindo a etapa inicial (formação de partículas ou nucleação), a etapa de crescimento de partículas e a etapa de conclusão. (Harkins, 1947)

O sistema de polimerização em emulsão é inicialmente composto pelas gotículas de monómero que são estabilizadas pelo tensioativo na fase aquosa. É nesta fase que as gotículas de monómero são solubilizadas e onde as micelas de tensioativo estão presentes.

À medida que o iniciador se decompõe, geram-se radicais primários que reagem com o monómero dissolvido na fase aquosa para formar oligoradicaais. Estes oligoradicaais continuam a polimerizar até que sejam muito longos para permanecerem solúveis na água. Assim, tal como descrito no modelo de nucleação micelar de Harkins, os oligoradicaais insolúveis procuram uma fase hidrofóbica e, desta forma, entram nas micelas que contêm monómero dissolvido, ou em partículas de polímero que contêm monómero. O oligoradical ao entrar numa micela, começa imediatamente a polimerizar e converte a micela numa partícula de polímero. Esta etapa diz respeito à nucleação micelar. À medida que as partículas criadas neste processo crescem, necessitam de tensoativo para estabilizar a nova superfície. Assim, o crescimento de partículas também pode consumir algumas das micelas presentes no reator. A nucleação micelar continua até que todas as micelas sejam consumidas. Este ponto corresponde ao final do intervalo I (Anderson & Daniels, 2003). Após a conclusão do processo de nucleação de partículas, a polimerização prossegue de forma homogénea nas partículas do polímero. A taxa de polimerização nesta etapa é constante. O sistema encontra-se agora na etapa conhecida como Intervalo II. Esta termina quando não há mais gotículas de monómero para saturar a fase aquosa e as partículas de látex (Anderson & Daniels, 2003). O estágio de conclusão, Intervalo III, é a etapa final da reação. Nesta fase, a polimerização continua dentro das partículas de polímero inchado de monómero que foram formadas durante o Intervalo I, e persistiram e cresceram durante o Intervalo II. O sistema compreende agora uma dispersão de pequenas partículas de polímero estabilizadas com as moléculas dos tensoativos originais (Harkins, 1947). Este mecanismo descrito por Harkins pode ser entendido pela Figura 3.

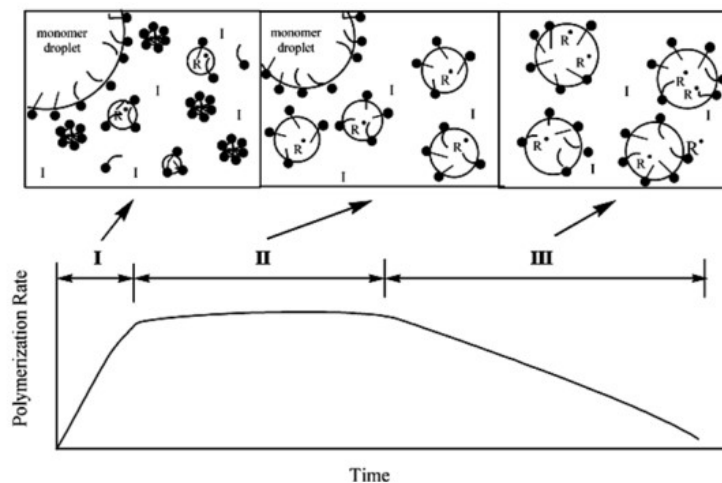


Figura 3. Taxa de polimerização em função da taxa de conversão nos três diferentes intervalos (M. Khaddazh et al., 2012)

2.2.3 Processos da polimerização radicalar em emulsão aquosa

A polimerização em emulsão pode ser concretizada a partir de três processos diferentes: *batch*, *semi-batch* ou contínuo.

No processo em *batch*, todos os componentes são adicionados no início e a reação começa assim que o iniciador é adicionado (e a temperatura é aumentada). Não há controlo da polimerização depois de iniciada, o único parâmetro que pode ser controlado é a remoção do calor que está a ser produzido pela polimerização. No *semi-batch* apenas parte da formulação da reação é adicionada inicialmente ao reator, sendo os restantes ingredientes alimentados durante o processo reacional. A vantagem deste processo é o controlo sobre o tamanho de partícula, a formação do coágulo, a composição do copolímero, entre outros, por vários métodos de adição dos componentes. No processo contínuo, os componentes são adicionados continuamente ao reator, em que o polímero é removido à medida que vai sendo formado.

2.2.4 Principais componentes da polimerização radicalar em emulsão aquosa

A composição química é um fator importante que afeta as propriedades do produto final. Alguns componentes são adicionados à formulação antes ou durante a polimerização. Outros são adicionados após a polimerização (pós-aditivos) para modificar as propriedades do polímero. Existem duas fases numa emulsão: a fase dispersa, que contém os monómeros e outros componentes solúveis em monómero, e a fase contínua (aquosa) contendo componentes solúveis em água. Os componentes individuais que compreendem as duas fases numa emulsão, e as suas funções, são descritos abaixo.

a) Meio dispersante (Água)

A água é o constituinte presente em maior quantidade, cerca de 40 a 60%, de uma emulsão, sendo por isso considerada a fase contínua, onde são emulsionadas as partículas de polímero dando-se a reação de polimerização radicalar. Embora os monómeros não sejam solúveis na fase contínua, a água permite a dissolução dos tensoativos, iniciadores e reguladores de pH, apresentando também uma enorme vantagem no que diz respeito à libertação de calor da reação exotérmica de polimerização.

O facto de as emulsões serem de base aquosa, apresentam a vantagem de serem uma solução economicamente acessível, não impondo riscos nem impactos negativos para o Homem e para o meio ambiente.

b) Monómeros

A polimerização em emulsão requer monómeros polimerizáveis por radicais livres que formam a estrutura do polímero. Os principais monómeros utilizados na polimerização em emulsão são o metacrilato de metilo, o acrilato de butilo, o acrilato de 2-etilhexilo, o estireno e o acetato de vinilo.

Todos estes monómeros têm uma estrutura diferente e propriedades químicas e físicas que podem ter uma influência considerável no processo da polimerização. Assim, a escolha dos monómeros tem de ir ao encontro das propriedades finais pretendidas para cada polímero, tais como dureza, flexibilidade, resistência química e o seu custo (Ralheta, 2014). Quando se trata de um homopolímero, as propriedades

finais são determinadas pelo monómero presente, já nos copolímeros, essas propriedades são passíveis de se controlar e otimizar a partir da combinação das características dos dois ou mais monómeros (Yamak, 2013).

Dependendo da temperatura de transição vítrea, T_g , pode-se classificar os monómeros como duros ou macios. A T_g é definida como a temperatura na qual um sistema amorfo passa do estado vítreo para um estado mole ou “borrachoso”. Quanto mais alta for a T_g , mais duros são os monómeros. Entre os monómeros duros encontra-se o estireno, o metacrilato de metilo, o acetato de vinilo e o acrilonitrato. Como monómeros macios tem-se o acrilato de 2-etilhexilo, o acrilato de butilo e o acrilato de etilo. Na Figura 4 estão apresentados alguns monómeros utilizados na polimerização em emulsão bem como os respectivos valores de T_g .

Monomers	T_g (°C)
2-Ethyl hexyl acrylate	-70
Butyl acrylate	-57
Ethyl acrylate	-24
Veova 10	-3
Methyl acrylate	+10
Vinyl acetate	+30
Styrene	+100
Acrylic acid	+105
Methyl methacrylate	+105

Figura 4. Monómeros utilizados na polimerização em emulsão e os respectivos valores de T_g (H.B. Fuller Company, 2012).

c) Sistema de estabilização

O sistema de estabilização, cuja categoria se pode considerar os tensoativos e os coloides protetores, é um parâmetro sensível e, por essa razão, requer especial atenção na polimerização na medida em que é este que assegura a estabilidade tanto dos monómeros, geralmente insolúveis na fase contínua (neste caso a água), como a estabilidade coloidal das partículas formadas.

Os tensoativos são utilizados para estabilizar as partículas de polímero durante e após a polimerização. Alterações no tipo de tensoativo, bem como na sua concentração, podem influenciar o tamanho médio da partícula, a estabilidade das emulsões e a cinética da reação. Estas moléculas são responsáveis por efeitos estabilizadores (eletrostático e estereoquímico) e previnem a coagulação das partículas (no ponto 2.3 é abordada de uma forma mais aprofundada a importância dos tensoativos não só durante o processo de polimerização, mas também nas propriedades do produto final).

Outra forma de garantir estabilidade numa polimerização em emulsão é através de coloides protetores, que podem ser usados como alternativa ou em combinação com os tensoativos. Coloides protetores são polímeros solúveis em água com elevado peso molecular. Estes, estabilizam as emulsões durante a polimerização e, conseqüentemente, permitem a estabilização das partículas de polímero,

aumentando a viscosidade do produto final. Devido ao seu elevado peso molecular e à sua estrutura, os coloides protetores são parcialmente incorporados nas partículas do polímero. São exemplos de coloides protetores os álcoois polivinílicos e os ésteres de celulose (Lovell & S.El-Aaser, 1999).

d) Iniciadores

Uma polimerização em emulsão ocorre a partir do mecanismo radicalar. Assim, a função do iniciador é gerar radicais livres. Os iniciadores quebram a ligação dupla entre os dois átomos de carbono, o que faz com que as moléculas de monómero se liguem umas às outras. Os radicais livres são produzidos geralmente por duas formas principais: decomposição térmica ou a partir de reações oxidação redução. Além disso, estes podem ser solúveis em água ou em óleo (Yamak, Hale Berber, 2013).

e) Pós aditivos

Os agentes de transferência de cadeia são adicionados à formulação para ajudar a regular a massa molecular. Estes atuam de forma a terminar os radicais poliméricos em crescimento, formando um novo radical de tamanho reduzido. Reguladores de pH (*buffers*) são frequentemente adicionados a formulações de produção de polímeros para regular o pH do sistema para a gama desejada. Um regulador muito comum nestes processos é o bicarbonato de sódio (Lovell & S.El-Aaser, 1999). Agentes anti espuma (para diminuir a formação de espuma provocada pelo tensioativo durante a reação), agentes de coalescência, plastificantes, agentes espessantes, agentes antimicrobianos, antioxidantes e absorventes de UV são exemplos de aditivos frequentemente adicionados a polimerizações em emulsão com a finalidade de se conseguirem as características desejadas do produto final (Yamak, 2013). De modo a reduzir o teor de monómero residual, são adicionados pares de oxidação redução após o processo de polimerização.

2.3 Tensioativos

2.3.1 Classificação dos tensioativos

Entende-se por tensioativos, ou emulsionantes, moléculas anfifílicas que se definem por possuírem na sua composição química uma parte hidrofílica (polar) que representa a “cabeça” da molécula, e uma parte hidrofóbica (apolar) que constitui a cauda de uma molécula de tensioativo. A Figura 5 é uma ilustração representativa de uma molécula de tensioativo.

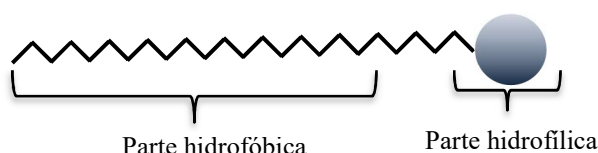


Figura 5. Representação esquemática de uma molécula de tensioativo. (H.B.Fuller Company, 2012)

Os tensioativos são geralmente classificados de acordo a natureza do grupo principal: podem ser aniônicos, catiónicos, anfotéricos ou não iônicos. Tensioativos aniônicos são constituídos por um grupo hidrófilo carregado negativamente. Destacam-se os sulfonatos, sulfatos e fosfatos. Os catiónicos

encontram-se carregados positivamente e os tensioativos Zwitterionic (anfotéricos) podem apresentar propriedades catiónicas ou aniónicas dependendo do pH do meio. Os tensioativos não iónicos não apresentam carga, ao contrário dos iónicos (Holmberg et al., 1998).

2.3.2 O papel dos tensioativos na polimerização radicalar em emulsão aquosa

Charneau *et al.* defendem que o tensioativo influencia fortemente as propriedades adesivas. Os autores confirmam que os tensioativos concedem propriedades de desempenho muito importantes tanto na síntese do adesivo (na polimerização em emulsão) como nas características do produto final. (Charneau et al., 1996)

Os tensioativos desempenham dois papéis decisivos nos processos de polimerização: estabilizar as partículas de monómero durante o processo de síntese e manter as partículas de polímero estáveis no produto final.

2.3.2.1 Estabilidade e propriedades do polímero

Como mencionado anteriormente, os tensioativos, quando dissolvidos em água, acima de uma determinada quantidade, têm a tendência para se agregarem e formar micelas, que são entidades capazes de “solubilizar” substâncias não polares, tais como os monómeros orgânicos (Fernandez & Jebbanema, 2007). A concentração micelar crítica (CMC) corresponde à concentração mínima de tensioativo a partir da qual se formam estas micelas. O papel dos tensioativos neste tópico é reduzir a tendência de coagulação e estabilizar as partículas. Existem três tipos de interações predominantes entre as partículas: van der Waals, electroestática e estereoquímica. Na ausência de forças de repulsão, as partículas podem agregar-se e ocorrer floculação. Os tensioativos desempenham um papel crucial na repulsão (estabilização) entre as partículas. A repulsão deve-se a efeitos electroestáticos, que ocorrem devido à presença de tensioativos aniónicos, ou a efeitos estereoquímicos, relacionados com a presença das moléculas de tensioativos não iónicos.

Em todos os sistemas de estabilização, a relação entre o tamanho das partículas e o tamanho das moléculas estabilizadoras (os tensioativos) deve ser considerada. As macromoléculas estabilizadoras devem ser muito menores que as partículas de polímero para obter uma boa estabilização. Se as moléculas estabilizadoras são muito grandes, podem ocorrer numerosos pontos de ligação e levar à floculação.

O tamanho de partícula está relacionado com o tipo e concentração do tensioativo e desempenha um papel muito importante nas polimerizações em emulsão e, conseqüentemente, na aplicação final do polímero. Uma alteração desta propriedade pode afetar a reologia, brilho, resistência à água, porosidade, entre outros fatores. Também parâmetros como a viscosidade, tensão superficial e estabilidade mecânica estão fortemente relacionadas com o tamanho de partícula. Um aumento da concentração de tensioativo relativamente à CMC resulta na formação de novas micelas ou no aumento das micelas já existentes, afetando deste modo o tamanho de partícula. O valor de CMC afeta esta propriedade, pois quanto menor

for, menor será o tamanho de partícula. De notar que esta relação é válida quando os tensoativos possuem estruturas semelhantes. (Petrie, Edward M., 2018)

2.3.3 Tensoativos na formulação de adesivos

Em formulações de adesivos, os tensoativos são usados para fornecer as seguintes características sem afetar negativamente a adesão:

- Redução da tensão superficial a valores extremamente baixos para melhorar o humedecimento do substrato;
- Ajudar a evitar defeitos que ocorrem no revestimento adesivo, especialmente em superfícies contaminadas ou de difícil aplicação;
- Estabilidade das partículas do polímero;
- Capacidade de formar espuma (quando desejável).

Os tensoativos afetam uma ampla gama de propriedades físicas em sistemas adesivos, como o comportamento do adesivo, não apenas durante o processo de produção e aplicação, mas também durante a vida útil da junta adesiva.

No entanto, a adição de tensoativos nem sempre tem um efeito positivo em todas as propriedades. Pode provocar uma diminuição da resistência à água do revestimento, uma vez que os tensoativos podem ser muito solúveis em água e migram facilmente para fora da ligação adesiva durante a aplicação (Petrie, Edward M., 2018).

2.3.4 Os alquilfenóis etoxilados (APEO)

Os alquilfenóis etoxilados (APEO) são tensoativos não iônicos amplamente utilizados na polimerização radicalar em emulsão aquosa em virtude da sua ótima relação custo-benefício. No entanto, é conhecido que alquilfenóis etoxilados apresentam uma cinética de biodegradação lenta e os metabólitos provenientes da biodegradação são tóxicos para espécies aquáticas, além de serem potenciais desreguladores endócrinos (Lassen, 2013). Assim, as preocupações crescentes com a poluição ambiental por parte dos órgãos reguladores e dos consumidores finais têm motivado o desenvolvimento de produtos ambientalmente mais amigáveis.

2.3.5 Estrutura molecular dos APEO

Os alquilfenóis etoxilados são compostos fenólicos dos quais o grupo fenol é etoxilado ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-}$)_n com um ou mais grupos de óxido de etileno, e que possuem uma cadeia de alquilo ligada ao anel aromático. A fórmula estrutural geral é:

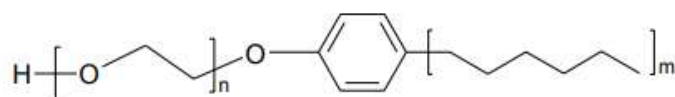


Figura 6. Fórmula geral da estrutura de uma molécula de alquilfenol etoxilado (Vlaardingen et al., 2003).

Em que **n** indica o número de oligómeros de óxido de etileno que compõem a cadeia etoxilada e **m** corresponde ao número de átomos de carbono na cadeia alquilo. A cadeia alquílica é desenhada como uma estrutura linear, mas também pode ser (e normalmente é) ramificada.

Dos APEO, os nonilfenóis etoxilados (NPEO) e os octilfenóis etoxilados (OPEO) são os tensoativos mais utilizados.

Algumas das alternativas aos APEO (ilustradas na Figura 7) atualmente estudadas englobam os oxoálcoois etoxilados, álcoois etoxilados lineares, álcoois isotridecil etoxilados e álcoois etoxilados secundários (Fernandez et al., 2005).

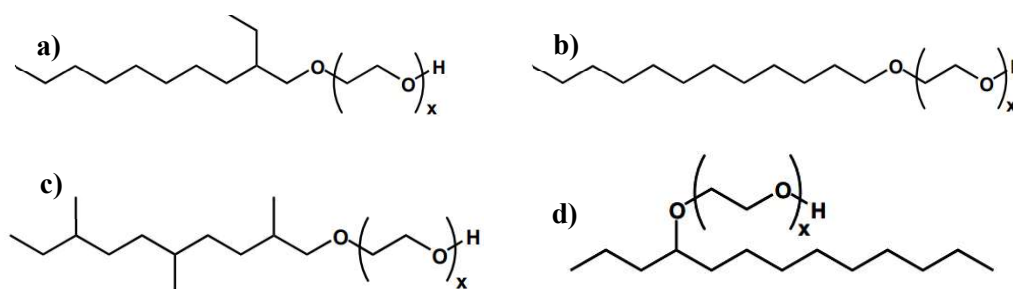


Figura 7. Estruturas químicas dos compostos alternativos aos APEO. a) oxoálcool etoxilado; b) álcool linear etoxilado; c) álcool isotridecil etoxilado; d) álcool secundário etoxilado (Fernandez et al., 2005).

2.3.6 Critério seleção do tensoativo

A estrutura química da molécula (por exemplo, o número de grupos de óxido de etileno) não é o único fator importante na seleção do tensoativo. Considerações econômicas, ecológicas e a sua função, também são importantes, tendo sempre em consideração que o papel do tensoativo deve ser avaliado juntamente com a sua compatibilidade com os outros ingredientes da formulação (Petrie, Edward M., 2018).

Geralmente a seleção depende de:

- Requisitos de composição e aplicação;
- Requisitos de uso final;
- Tipo de fase dispersa (solvente específico ou água);
- Natureza das partículas suspensas;
- Natureza da resina ou emulsão e outros ingredientes na formulação.

A solubilidade dos tensoativos é indicada pelo balanço hidrofílico-lipofílico, HLB, conceito introduzido por Griffin (1949), que representa o quociente entre as frações hidrofílicas e hidrofóbicas das moléculas de tensoativo (Holmberg et al., 1998).

O sistema HLB é particularmente útil para identificar tensioativos para os dois tipos de emulsão:

- Água-em-óleo (w / o): a água é dispersa em óleo;
- Óleo-em-água (o / w): o óleo é disperso na fase aquosa, tipo de emulsão mais comum.

Uma vez que a estrutura química (por exemplo, ramificada, linear, aromática) é também uma variável, deve ser analisada uma grande variedade de tensioativos com o mesmo valor de HLB. Nem todos os tensioativos com o mesmo valor de HLB podem ser aceitáveis para uma determinada emulsão.

A Tabela 1, apresenta os valores de HLB bem como as propriedades típicas do desempenho tendo em conta a aplicação. Quanto mais alto for o valor de HLB, mais solúvel em água será o tensioativo.

Tabela 1. Propriedades dos tensioativos de acordo com o valor HLB. (The Dow Chemical Company, 2018)

HLB	Propriedade
< 10	Solúvel em óleo
> 10	Solúvel em água
4 – 8	Agente anti espuma
7 – 11	Emulsionante água em óleo
12 – 16	Emulsionante óleo em água
11 – 14	Agente molhante
12 – 15	Detergente
16 – 20	Agente estabilizador

Para tensioativos não-iônicos, o HLB pode ser obtido pelo método de Griffin, dado pela Equação (2.1)

$$HLB = 20 \times \frac{MM_h}{MM_h + MM_l} \quad (2.1)$$

Em que MM_h diz respeito à massa molar hidrofílica e MM_l à massa molar do fragmento lipofílico (hidrofóbico).

Para os tensioativos não iônicos com unidades repetitivas etoxílicas, a Equação 2.1 pode resumir-se à Equação 2.2, uma vez que neste caso são os grupos de óxido de etileno (EO) os responsáveis pelo caráter hidrofílico da molécula.

$$HLB = \frac{EO}{5} \quad (2.2)$$

Embora este sistema seja útil na seleção de tensioativos, não deixa de ser necessário o método da tentativa e erro de modo a que seja selecionado o tensioativo que garanta melhores propriedades (Holmberg et al., 1998).

3 Materiais e Métodos

3.1 Produção dos polímeros por polimerização radicalar em emulsão aquosa

Os ensaios de polimerização radicalar em emulsão aquosa foram realizados no Laboratório de Investigação e Desenvolvimento da H.B. Fuller Mindelo, segundo um processo *semi-batch*.

Sendo que o objetivo deste estudo é verificar qual o efeito da substituição dos tensoativos nas características de polímeros e adesivos aquosos, foram sintetizados diferentes copolímeros em que, partindo de um copolímero de referência (cujo tensoativo presente consiste num APEO), se procedeu à substituição dos tensoativos para alternativas aos APEO que garantam as mesmas propriedades, e por fim comparar os resultados obtidos.

3.1.1 Matérias primas

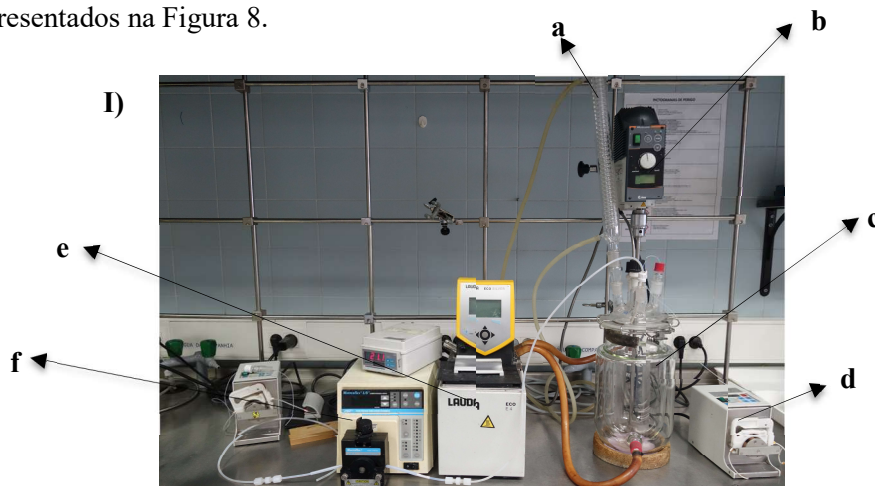
As matérias primas necessárias ao processo de polimerização em emulsão encontram-se listadas na Tabela 2.

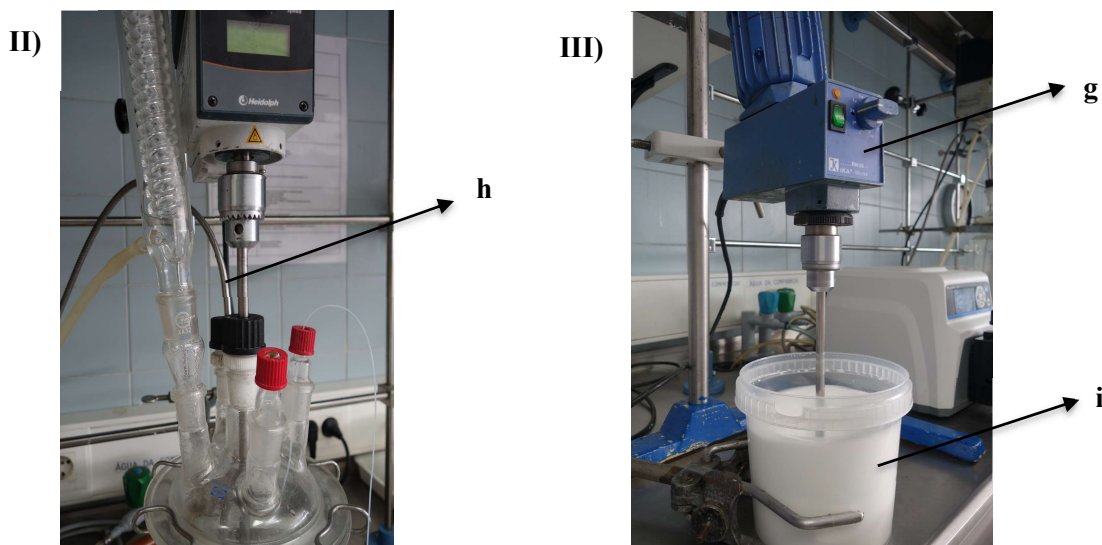
Tabela 2. Matérias primas utilizadas na polimerização em emulsão

Monómeros	Estireno, ácido acrílico, acrilamida 50%, 2-Etilhexil acrilato, acetato de vinilo
Tensoativos	Tensoativos não-iónicos
Outros	Persulfato de amónia, água desmineralizada, Amónia 15%, bicarbonado de sódio, agentes conservantes, agentes anti espuma.

3.1.2 Equipamento

O equipamento para a realização do processo de polimerização em emulsão deve incluir os elementos apresentados na Figura 8.





Legenda:

a - Condensador; **b** – motor de agitação para reator; **c** - reator de vidro com camisa que permita a circulação de água de aquecimento/arrefecimento, com capacidade de 2,0l; **d** - bomba doseadora de catalisador; **e** - banho termostático; **f** - bomba doseadora de pré-emulsão; **g** - motor de agitação para pré-emulsão ou misturador de monómeros; **h** - sonda de temperatura; **i** - vaso de pré-emulsão ou misturador de monómeros.

Figura 8. Esquema da montagem do equipamento necessário na polimerização em emulsão.

3.1.3 Processo de polimerização radicalar em emulsão aquosa

No processo de polimerização radicalar em emulsão aquosa, o reator é carregado inicialmente com parte da formulação e posteriormente aquecido para a temperatura requerida do processo em estudo. Deve haver um vaso auxiliar onde se adicionam e misturam os componentes que irão formar a pré-emulsão, onde são agitados a uma rotação pré-definida e monitorizada por um agitador mecânico. A estabilidade da pré-emulsão é controlada de modo a verificar se ocorre separação de fases. A pré-emulsão é constituída pela mistura monomérica, pela totalidade ou parte dos emulsionantes e uma parte da água.

Após esta etapa, a pré-emulsão e o iniciador são adicionados em contínuo ao reator, mantendo sempre a temperatura controlada durante o tempo de introdução da pré-emulsão (geralmente de 3 a 4 horas). O controlo da temperatura da reação faz-se regulando a temperatura da água da camisa do reator, podendo esta ser aquecida ou arrefecida conforme a exotermia ou endotermia da reação. Terminada a adição de catalisador e pré-emulsão, segue-se um período de digestão com o objetivo de assegurar que o teor em monómero residual, isto é, monómero que ficou por reagir, seja o menor possível.

No final da reação são adicionados os pares oxidação-redução e os aditivos finais (agentes conservantes, anti espumas, entre outros), em quantidades totais inferiores a 0,5% (m/m) relativamente à quantidade total de dispersão polimérica.

A emulsão final deve ser filtrada por um filtro de 100 μm .

O processo pode ser entendido pela Figura 9.

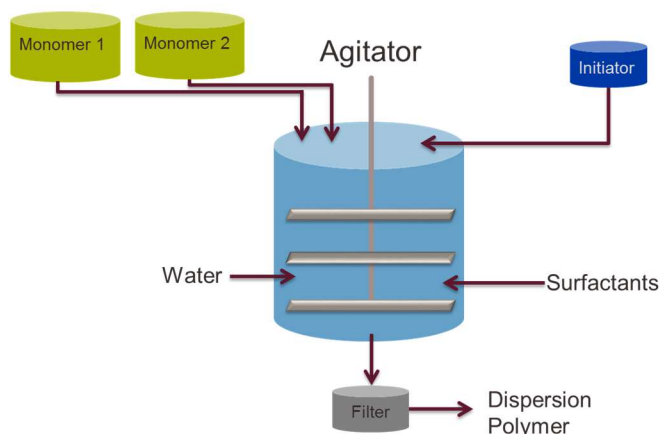


Figura 9. Esquema do processo de polimerização em emulsão. (H.B. Fuller Company, 2012)

3.2 Caracterização dos polímeros e adesivos aquosos

Concluída a produção das emulsões, procede-se à análise das propriedades base fundamentais que caracterizam o produto final de modo a verificar se as mesmas estão dentro dos parâmetros previamente especificados. Esta caracterização compreende a viscosidade, o teor em sólidos, pH e aspeto do filme.

3.2.1 Viscosidade de Brookfield, teor em sólidos, pH e monómero residual

A **viscosidade** determina muitas das propriedades de desempenho do produto. No método para a determinação da viscosidade dinâmica de líquidos foi utilizado o Viscosímetro de Brookfield (Figura 10) de acordo com a Norma de referência EN ISO 2555:1999. O procedimento consiste em mergulhar até à ranhura a haste (“spindle”) (Figura 11) mais adequada ao polímero a analisar, selecionar uma velocidade de 20 rpm e ler, após 10 segundos, o valor indicado no aparelho.



Figura 10. Viscosímetro de Brookfield.



Figura 11. Hastes do viscosímetro de Brookfield.

O **teor em sólidos**, ou resíduo sólido, é uma medida da quantidade de polímero formado, correspondendo aos constituintes não voláteis, que será a matéria ativa em termos de aplicação. Este parâmetro também pode ser uma forma de controlar a reação de polimerização, pois um teor em sólidos baixo pode indicar que ficaram monómeros por reagir no processo de polimerização (monómero residual). O método de ensaio consiste em colocar uma amostra com 1-2 g de produto numa estufa a 105 °C, durante 1 hora. O método é executado de acordo com a norma de referência NP EN ISO 3251:2009. O resíduo sólido é dado pela Equação 3.1:

$$TS (\%) = \frac{\text{massa}_{\text{cápsula com amostra}} - \text{massa}_{\text{cápsula vazia}}}{\text{massa}_{\text{amostra}}} \times 100 \quad (3.1)$$

O **pH** das dispersões aquosas é medido com um aparelho de medição de pH de acordo com a norma de referência ISO 976:1996. O princípio de funcionamento deste método consiste em mergulhar o eletrodo na emulsão e verificar o valor obtido. O controlo do pH é muito importante e deve ser feito sempre no fim da polimerização para garantir a estabilidade do produto. Muitas vezes também é necessário ajustar-se o regulador de pH no início do processo. A adição de agentes reguladores de pH pode afetar a polimerização e a viscosidade da dispersão.

O **monómero residual** (MR) é a quantidade de monómero que ficou por reagir após a reação de polimerização. Para esta determinação utiliza-se a técnica de cromatografia gasosa. Esta técnica consiste num método físico de separação, no qual os componentes a serem separados são distribuídos entre duas fases: a fase estacionária (5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano) e a fase móvel (hélio). À medida que as duas fases eluem na coluna, podem ser quantificadas por um detetor. Na Tabela 3 encontram-se as propriedades dos monómeros analisados.

Tabela 3. Propriedades físico-químicas dos monómeros analisados (SpecialChem, 2017).

Monómero	Fórmula	Ponto de ebulição (°C)	Massa molecular (g/mol)
Acetato de vinilo (VAM)	C ₄ H ₆ O ₂	72	86,09
Acrilato de 2-etihexilo (2-EHA)	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	214	184,28
Estireno (St)	C ₈ H ₈	145	104,15

O processo de formação do filme consiste na conversão do produto líquido num filme sólido, através da evaporação da água. Para que a emulsão apresente boas propriedades e responda aos objetivos, é necessário que o processo de formação do filme ocorra de forma satisfatória. Com o objetivo de avaliar, visualmente o aspeto do produto, recorre-se à aplicação de um filme da emulsão com uma espessura de 50 µm numa placa de vidro, sendo posteriormente observado o aspeto e possíveis imperfeições indesejadas (fissuras, grumos) do filme após secagem.

Se os resultados desta primeira análise estiverem dentro dos valores pretendidos, procede-se à caracterização das propriedades complementares, ou seja, propriedades que influenciam o desempenho do produto aplicado. Entende-se por propriedades complementares a absorção de água, distribuição do tamanho médio da partícula, temperatura mínima de filmificação e a estabilidade na armazenagem.

3.2.2 Absorção à água

Este método consiste na determinação do teor de água absorvido por um filme de polímero. Após o espalhamento do filme de 300 µm numa placa de vidro, previamente pesada na balança analítica, este deverá secar numa sala de temperatura e humidade controlada (23°C e 50% humidade) durante 24h. Decorrido este período do tempo, as placas são novamente pesadas e então submersas em água, onde permanecem mais 24h. Finalmente, retira-se o excesso de água do filme e pesam-se novamente as placas juntamente com o mesmo.

O teor de água absorvido pelo filme de polímero é calculado recorrendo à seguinte equação:

$$AA (\%) = \frac{m_3 - m_2}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (3.2)$$

Em que m_1 corresponde à massa da placa de vidro, m_2 à massa da placa de vidro com o filme seco na sala termostaticada e m_3 à placa que contém o filme depois de 24h imerso em água após ter sido retirado todo o excesso de água.

3.2.3 Temperatura mínima de filmificação (TMF)

A temperatura mínima de filmificação (TMF) corresponde à temperatura acima da qual a emulsão apresenta um filme contínuo e isento de fissuras. É uma característica associada à temperatura de transição vítrea, T_g , e medida de acordo com a Norma ISO 2115:1996. A TMF depende tanto da composição monomérica, isto é, a relação dos monómeros duros e monómeros macios, como da quantidade de coalescente e plastificante eventualmente presentes na emulsão.

Um filme de espessura húmida de 50 µm é aplicado no aparelho *Rhopoint Bar 90* (Figura 12) numa superfície com um gradiente de temperatura. Após a secagem, é identificada a zona assim como a temperatura a partir do qual se observa a formação de um filme contínuo e não fissurado.



Figura 12. Fotografia do equipamento de medição do TMF

3.2.4 Distribuição do tamanho médio da partícula

A obtenção da distribuição do tamanho médio das partículas de polímero é feita por dispersão dinâmica da luz, DLS (*Dynamic Light Scattering*), usando o aparelho *Mastersizer 3000* da marca *Malvern* (Figura 13). O procedimento consiste na diluição e homogeneização de uma gota de emulsão e posteriormente na introdução desta no aparelho, para leitura e obtenção dos resultados.



Figura 13. Equipamento de medição da distribuição do tamanho de partícula. (Malvern Panalytical, 2018)

3.2.5 Estabilidade na armazenagem

A fim de estudar o comportamento das emulsões ao longo do tempo, quando armazenadas, é feito um controlo periódico da viscosidade. O método consiste em medir e registar a viscosidade dos polímeros e adesivos em estudo.

3.2.6 Sedimentação 24 horas

Este método consiste na determinação da quantidade de sedimentação numa amostra. A primeira parte reside em determinar o teor de sólidos a uma temperatura de 130 °C durante 2 horas. Para o cálculo da quantidade de emulsão a analisar recorre-se à expressão:

$$\text{Quantidade de emulsão} = \frac{1000}{\text{Teor em sólidos}} \quad (3.3)$$

Esta quantidade é adicionada a um tubo de ensaio graduado onde permanecerá em repouso durante 24 horas. Passado este período de tempo, observa-se a quantidade de emulsão que ficou depositada no fundo do tubo.

3.2.7 Controlo da sedimentação

A um frasco de 100 ml é adicionado amostra para que, ao fim de algum tempo, se proceda à observação da separação de fases. Na Figura 14 encontra-se a demonstração do teste de controlo da sedimentação.



Figura 14. Fotografia das amostras em controlo de sedimentação.

3.3 Produção do adesivo sensível à pressão (PSA)

3.3.1 Matérias-primas

As matérias-primas necessárias à produção de um PSA consistem num copolímero base (emulsão previamente preparada), preparação intermédia (resina), água desmineralizada, amónia 15%, agentes anti espuma, espessante, biocida e agentes molhantes.

3.3.2 Equipamento

Para a produção dos PSA foi utilizado sempre o mesmo equipamento de agitação, ilustrado na Figura 15.

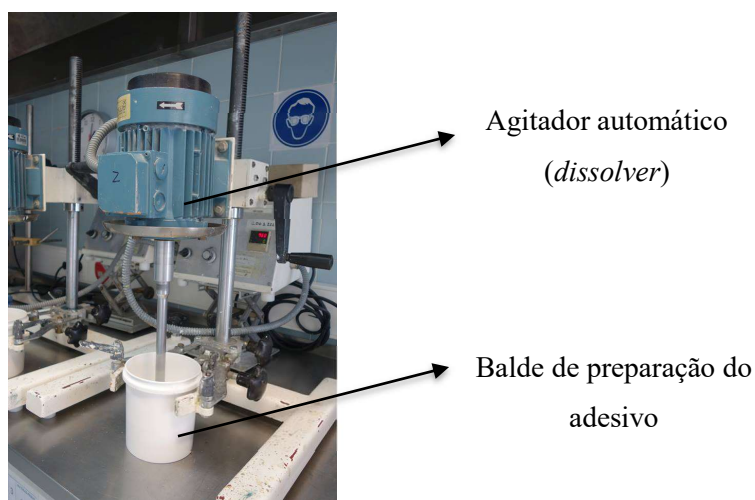


Figura 15. Equipamento utilizado na produção do PSA.

3.3.3 Método de produção

A produção de um adesivo sensível à pressão (PSA) consiste num processo de mistura. O método inicia-se com a introdução de um polímero base (uma emulsão previamente sintetizada) seguindo-se a adição dos restantes componentes. É importante respeitar os tempos de introdução dos componentes, assim como a agitação especificada. Os 3 adesivos produzidos tinham a mesma formulação, fazendo-se variar apenas a preparação intermédia (resina), matéria prima produzida externamente à empresa, onde estão presentes os tensioativos em estudo. O processo de produção do PSA demora aproximadamente 1 hora.

3.3 Caracterização do adesivo sensível à pressão (PSA)

Antes da realização dos testes de avaliação de desempenho do PSA é necessário preparar o adesivo. Para tal, deve-se aplicar um filme de produto numa folha de *vellum* através do método de aplicação por transferência. Este método consiste em espalhar o adesivo, a partir de um aplicador automático (Figura 16) numa folha de silicone, com uma barra aplicadora em espiral (ver Figura 17) com uma gramagem definida previamente, que deverá secar durante 10 minutos numa estufa a 100 °C. Decorrido este tempo, coloca-se uma folha de *vellum* sobre a parte da folha de silicone que contém o filme de adesivo. Este conjunto deve permanecer durante 24 horas numa sala de temperatura e humidade controladas, podendo posteriormente ser usado nos testes necessários à caracterização do adesivo.

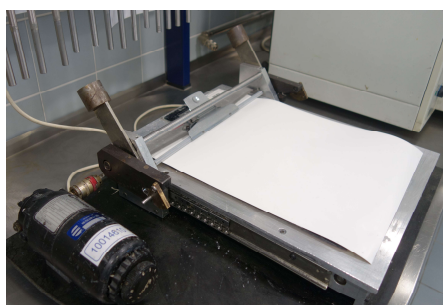


Figura 16. Aplicador automático utilizado no espalhamento dos filmes de PSA.

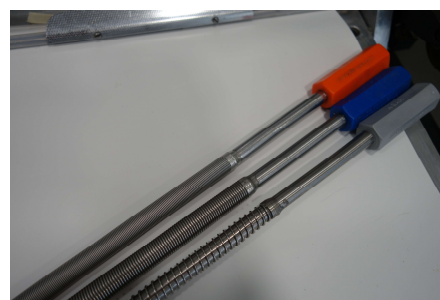


Figura 17. Barras de aplicação do filme de PSA.

A gramagem é determinada através da pesagem de três provetes de adesivo, com dimensões de 5 cm x 5 cm, sendo dada pela média dos resultados obtidos. Esta propriedade indica a quantidade de adesivo a aplicar numa determinada área de substrato, sendo expressa em g/m^2 .

A gramagem aplicada em cada filme é definida pela barra utilizada (de 2 g/m^2 a 60 g/m^2 , Figura 17) cuja velocidade de aplicação varia entre 1 e 10, sendo 1 a velocidade mínima. A velocidade real de aplicação depende da espessura do substrato e das propriedades do polímero (viscosidade, teor de sólidos, etc.). Na prática, a velocidade mínima corresponde a aproximadamente 0,02 m/s e a velocidade máxima a 0,22 m/s.

3.3.1 Métodos de teste das características dos adesivos

Com o objetivo de medir diretamente a adesão de um polímero, são usualmente realizados testes de resistência ao cisalhamento (*shear*), de arranque (*peel*) e de pegajosidade (*tack*), que consistem em métodos destrutivos capazes de medir a força necessária para quebrar ou arrancar as superfícies da interface adesiva. (Awajaa et al., 2009)

3.3.1.1 Teste de *peel* (FTM 1)

Os testes de *peel* são usados não de forma qualitativa, mas de forma quantitativa e descreve a permanência da adesão ou a capacidade de remoção do rótulo (FINAT Technical Committee, 2001). Este teste consiste na colocação de uma tira de adesivo com 25 mm de largura na superfície da amostra a testar e aplica-se pressão usando um cilindro de borracha com uma força definida e de forma repetitiva. Após este passo aguarda-se 20 minutos ou 24 horas, consoante o tipo de ensaio pretendido, até realizar o teste. Depois remove-se o adesivo a uma velocidade constante e avalia-se o estado da superfície (Awaja et al., 2009;). A remoção do adesivo pode ser feita a 90° (Figura 18 a)) ou a 180° (Figura 18 b)), consoante o tipo de ensaio que se pretende. Este teste é particularmente útil para testar adesivos removíveis.

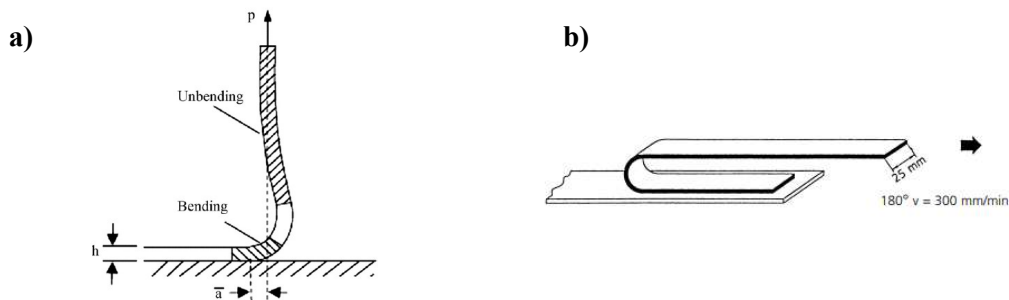


Figura 18. Esquemas do teste de peel a a) 90° e a b) 180°. (Awajaa et al., 2009)

3.3.1.2 Teste de *shear* (FTM 8)

O teste de resistência ao cisalhamento (*shear*) é definido como o tempo necessário para uma área padrão de material revestido com o adesivo deslizar, numa direção paralela, pela superfície plana onde se encontra unido. O método consiste em colocar uma tira de adesivo com 25 mm de largura numa superfície vertical, sendo que neste é suspenso um peso de 1 kg (Figura 19) e é medido o tempo necessário para remover o adesivo da superfície (Jack, 2001).



Figura 19. Fotografia de um ensaio de shear.

3.3.1.3 Teste de *tack* (FTM 9)

O teste de pegajosidade (*tack*) serve para descrever a adesão inicial do adesivo. O valor do *tack* é a força necessária para separar um material com adesivo do seu substrato após um tempo de contacto muito pequeno. Como se pode verificar pelas Figura 20 , uma tira de adesivo com 25 mm de largura é enrolada de forma a fazer um arco. Este arco entra em contacto com a superfície e é removido imediatamente, sendo a velocidade média destes ensaios 300 mm/min (Jack, 2001) (Pinto F. , 2014).

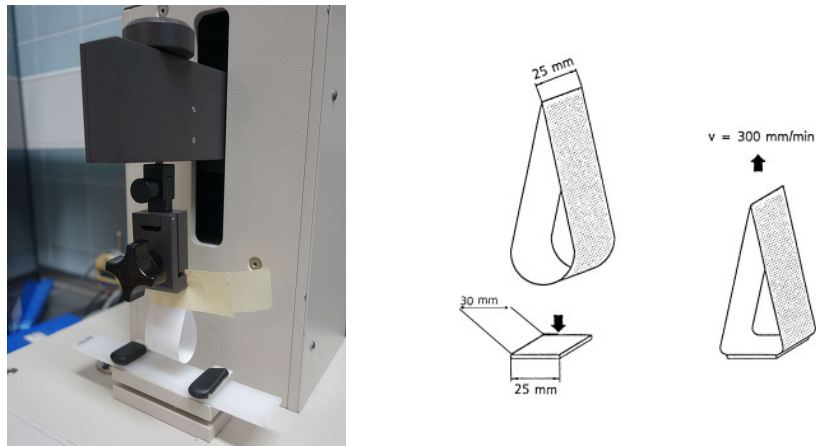


Figura 20. a) Fotografia de um ensaio de tack; b) Ilustração do ensaio de tack (Awajaa et al., 2009).

4 Resultados e Discussão

4.1 Polímeros e adesivos aquosos

A primeira parte deste trabalho consiste no estudo da influência da substituição de tensioativos em polímeros sintetizados a partir do processo de polimerização radicalar em emulsão aquosa.

Os tensioativos referenciados na tabela como A, B, C, D e E são os tensioativos selecionados para serem testados e validados como alternativas aos APEO (designados como Referência 1 e Referência 2).

O critério de seleção de contratipos foi procurar alternativas com as mesmas características do tensioativo de referência, das quais o HLB, moles de óxido de etileno (OE) e matéria ativa.

Sendo a substituição destes compostos APEO um tema já bastante abordado pelas empresas de produtos químicos a nível global, há já diversas alternativas disponíveis.

Tabela 4. Tensioativos utilizados na produção dos copolímeros e as suas principais características.

Tensioativo	Composição	Tipo	Número CAS	CMC (%)	HLB	Moles OE	Matéria ativa (%)
Referência 1	Octilfenol etoxilado	Não iónico	9081-83-8	0,04	18	40	70
Referência 2	Nonilfenol etoxilado	Não iónico	9016-45-9	0,0057	13	9	70
A	Éter alquílico de polietilenoglicol	Não iónico	s.i	0,92	18	40	70
B	Éter isotridecílico de polietilenoglicol	Não iónico	s.i	s.i	18	40	70
C	Álcool secundário etoxilado	Não iónico	84133-50-6	0,13	18	40	70
D	Éter alquílico de polietilenoglicol	Não iónico	24938-91-8	0,23	17	21	70
E	Álcool gordo etoxilado	Não iónico	s.i	s.i	18	40	70

*s.i – informação não disponibilizada pelo fornecedor (TDS e MSDS).

4.1.1 Adesivo VA

4.1.1.1 Síntese do Copolímero

O copolímero base da formulação do Adesivo VA (copolímero VA), é do tipo vinílico-acrílico que, tal como o nome indica, fazem parte da sua constituição um monómero vinílico (neste caso o acetato de vinilo) e outro acrílico (o acrilato de 2-etilhexilo). Este tipo copolímero é utilizado no fabrico de adesivos para diferentes aplicações, como por exemplo livros de capa dura (colagem das guardas à capa), forro de capas de arquivo

A primeira etapa consistiu na polimerização do copolímero VA-Ref, sem qualquer alteração da formulação. Após a polimerização deste, foram produzidos três copolímeros, com a mesma formulação, mas desta vez com a substituição do tensoativo APEO. Estes copolímeros são referenciados na Tabela 5 como copolímero VA-A, VA-B e VA-C. O copolímero VA-Ref é o produto atualmente produzido com o tensoativo APEO.

Na Tabela 5 estão apresentadas as propriedades críticas dos copolímeros produzidos. Esta etapa é importante para verificar se a polimerização decorreu corretamente. Se, após a análise destas propriedades, se considerar que os resultados foram os pretendidos, procede-se à produção do adesivo.

Tabela 5. Propriedades críticas dos copolímeros.

Copolímero	Tensoativo	Viscosidade Brookfield (mPa.s)	Teor em sólidos (%)	pH	Monómero residual (ppm)
Copolímero VA-Ref	Referência 1	4940	49,18	4,72	270
Copolímero VA-A	A	3965	50,30	4,82	320
Copolímero VA-B	B	4470	48,11	4,26	400
Copolímero VA-C	C	2815	50,27	4,70	570

4.1.1.1.1 Viscosidade, teor em sólidos, pH e monómero residual

Os resultados apresentados mostram que os copolímeros produzidos com os tensoativos livres de APEO (A, B e C), apresentam propriedades semelhantes ao copolímero de referência.

O monómero residual é um dos parâmetros importantes para aferir o grau de conversão da reação. Este parâmetro é normalmente apresentado em ppm e não deve, para este tipo de polímero, ultrapassar os 1000 ppm. A presença de monómero residual pode resultar num odor indesejável e tornar a o polímero mais tóxico (Stoev & M.Angelova, 1987).

4.1.1.1.2 Distribuição do tamanho médio de partícula

A distribuição do tamanho médio da partícula (DTMP) depende fortemente do sistema de estabilização da emulsão, sendo que se trata de um dos principais parâmetros que influencia a qualidade do polímero final. Desta forma, a substituição do tensoativo reflete-se, sobretudo, nesta propriedade.

De uma forma geral, as emulsões estabilizadas com coloides protetores, como é o caso da formulação do copolímero VA, apresentam um TMP elevado e uma distribuição larga, ou seja, são formadas partículas muito grandes e partículas muito pequenas.

Foram avaliadas as distribuições do tamanho médio de partícula para os quatro copolímeros sintetizados. A Figura 21 (a, b e c) representa a distribuição do tamanho de partícula do copolímero de referência (VA-Ref) e dos copolímeros produzidos no laboratório com a substituição do tensoativo APEO.

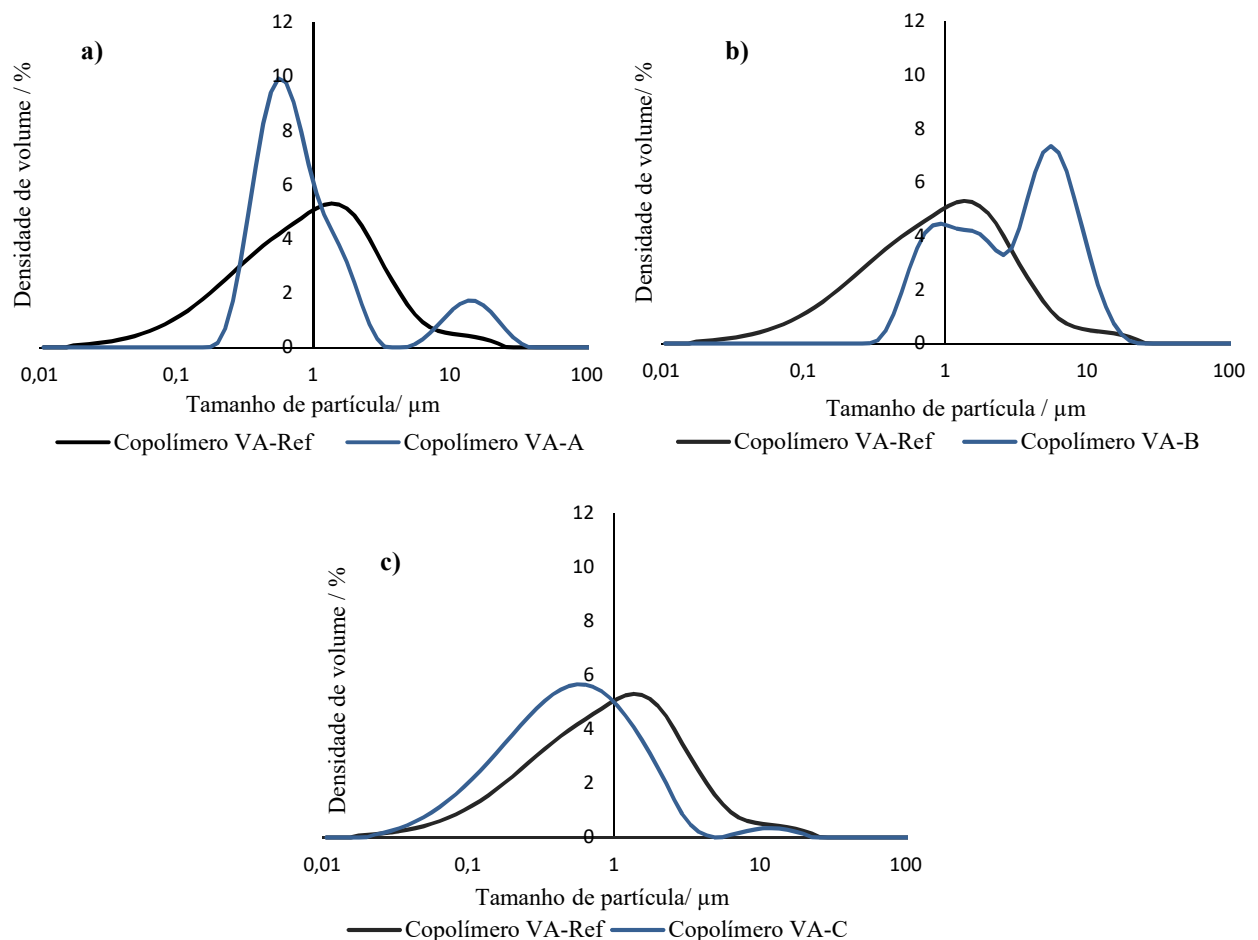


Figura 21. a) Comparação da distribuição do tamanho de partícula do copolímero VA-Ref com o copolímero VA-A; b) Comparação da distribuição do tamanho de partícula do copolímero VA-Ref com o copolímero VA-B; c) Comparação da distribuição do tamanho de partícula do copolímero VA-Ref com o copolímero VA-C.

Na Tabela 6 encontram-se os valores da distribuição em volume do tamanho médio de partícula dos copolímeros.

Tabela 6. Resultados da distribuição do tamanho de partícula dos copolímeros.

Copolímero	Dv (50) (μm)
VA-Ref	0,963
VA-A	0,730
VA-B	3,40
VA-C	0,498

A Figura 21 a) representa a comparação da distribuição do tamanho de partícula dos copolímeros VA-Ref e VA-A. Observa-se uma diminuição do tamanho de partícula quando se procede à substituição do tensioativo. Num estudo que estava a ser realizado no laboratório de desenvolvimento, foi demonstrado que o tensioativo A era mais indicado para polimerizações de polímeros que apresentam tamanho de partícula inferiores. Pelos valores obtidos conclui-se que o tensioativo utilizado não pode ser validado como alternativa ao APEO.

Considerando os resultados das distribuições do tamanho de partícula (Figura 21 e Tabela 6), conclui-se que o copolímero VA-C é o que apresenta um TMP e uma distribuição unimodal semelhante ao polímero de referência. O tensioativo usado no copolímero VA-C (tensioativo C) foi validado como alternativa ao APEO.

Com o objetivo de verificar a variabilidade do TMP deste tipo de copolímero, analisaram-se 3 amostras industriais. Os resultados da DTMP destas amostras encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7. Resultado da distribuição do tamanho de partícula dos testemunhos industriais e do copolímero VA-Ref.

Copolímero	Dv (50) (μm)
VA-Ref	0,963
Testemunho 1	0,986
Testemunho 2	0,907
Testemunho 3	0,655

Entende-se por Dv (50) o tamanho mediano de partícula por volume, ou seja, corresponde ao diâmetro em que metade da população está abaixo deste valor. Desta forma percebe-se a variabilidade que este copolímero pode apresentar uma vez que a distribuição em volume das amostras avaliadas varia entre 0,655 e 0,986 μm .

4.1.1.1.3 Aspeto do filme

O filme dos copolímeros em estudo é isento de grumos (defeitos), o que indica que a polimerização ocorreu conforme o esperado.

Desta etapa de trabalho, conclui-se que o tensoativo C é o tensoativo validado para a substituição do APEO. No entanto, decidiu-se produzir os adesivos a partir dos 3 copolímeros sintetizados para confirmar a consistência da validação do tensoativo.

4.1.1.2 Produção do Adesivo VA

A cada copolímero sintetizado no ponto anterior, foram adicionadas as matérias primas necessárias para produzir o adesivo final, de acordo com uma formulação padrão selecionada. O adesivo contém como matérias primas adicionais os plastificantes, biocidas, promotores de adesão (*tackifiers*), entre outros. Na Tabela 8 encontram-se as propriedades que caracterizam o adesivo VA.

Tabela 8. Propriedades físico-químicas do adesivo VA.

Adesivo	Viscosidade Brookfield a 20°C (mPa.s)	Teor em sólidos (%)	pH
Especificação	3100 ±300	52,00±3,00	4,50±1,00
Adesivo VA-Ref	2940	49,18	4,72
Adesivo VA-A	3965	50,30	4,82
Adesivo VA-B	4470	48,51	4,26
Adesivo VA-C	2915	51,27	4,70

4.1.1.2.1 Viscosidade, teor em sólidos e pH

Os resultados apresentados na Tabela 8 mostram que os adesivos VA-A e VA-B têm viscosidades superiores e o VA-B tem um teor em sólidos inferior ao da especificação para este produto.

Os resultados relativamente aos restantes parâmetros encontram-se dentro da gama de especificação.

4.1.1.2.2 Temperatura mínima de filmificação (TMF)

A Figura 22 mostra que os valores de TMF dos quatro polímeros e dos quatro adesivos são semelhantes, respetivamente. Os valores mais baixos de TMF devem-se ao facto de estes terem sido

plastificados. Em geral, a formulação dos adesivos engloba a adição de coalescentes de forma a baixar o valor de TMF para garantir que o filme se forma a temperaturas baixas e garanta um bom desempenho em climas com baixas temperaturas. Os valores de TMF dos adesivos encontram-se dentro da especificação (-10°C).

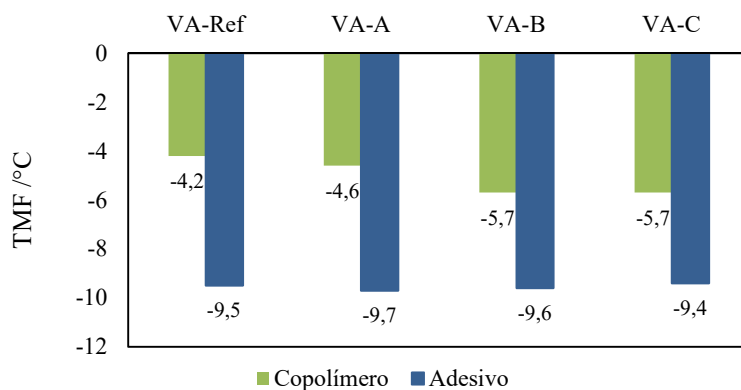


Figura 22. Comparação dos valores de TMF do copolímero e do adesivo VA.

4.1.1.2.3 Estabilidade na armazenagem

A estabilidade dos adesivos ao longo do seu tempo de armazenagem é controlada através da medição da viscosidade. Este controlo visa garantir que o produto é estável durante o tempo de vida indicado na sua ficha técnica.

Pela análise da Figura 23 verifica-se que os adesivos em estudo revelam um comportamento estável ao longo do tempo, tendo em conta que o ligeiro aumento da viscosidade é típico deste produto.

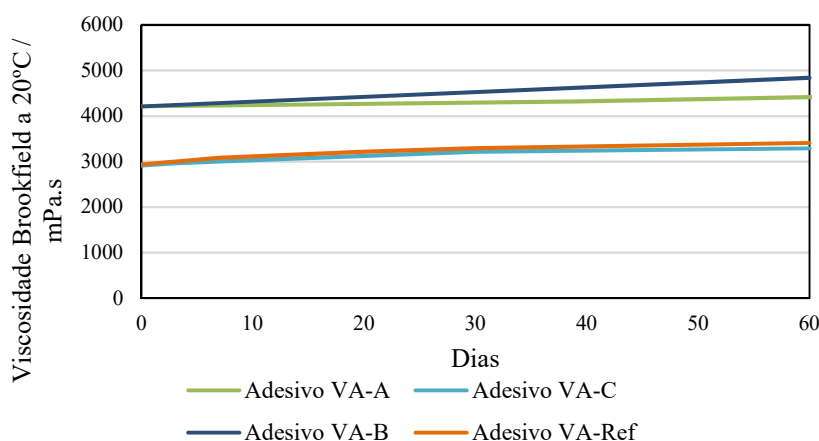


Figura 23. Controlo da estabilidade do Adesivo VA.

Desta etapa de trabalho, conclui-se que qualquer uma das formulações apresentam propriedades físico-químicas semelhantes. Contudo, estes resultados não são suficientes para validar a utilização dos tensoativos alternativos aos APEO. Estes resultados terão que ser complementados com ensaios de validação do desempenho de colagem dos adesivos.

4.1.2 Adesivo STA

A sigla STA designa o tipo de copolímero (St, *styrene* e A, *acrylic*) cujos monómeros constituintes são o estireno e o 2-EHA. A formulação deste adesivo contém apenas 100% do copolímero base mais biocidas para garantir a sua estabilidade biológica. Este tipo de adesivo é aplicado na produção de materiais abrasivos.

Mais uma vez, foi produzido o adesivo de referência (STA-Ref), em que o tensioativo presente é APEO, sendo este substituído nos adesivos STA-D e STA-E com contratipos. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Resultados das propriedades físico-químicas do adesivo STA

Adesivo	Tensioativo	Viscosidade Brookfield a 20°C (mPa.s)	Teor em sólidos (%)	pH	Monómero residual (ppm)
Especificação	-	1000-1500	50,00±1,00	7,50±1,00	≤ 2000
Adesivo STA-Ref	Referência 2	560	48,23	8,40	2380
Adesivo STA-D	D	1061	49,38	7,90	1330
Adesivo STA-E	E	1216	49,65	7,51	1520

4.1.2.1 Viscosidade, Teor em sólidos, pH e monómero residual

Os resultados apresentados na Tabela 9 mostram que o adesivo STA-Ref apresenta uma viscosidade inferior à da especificação. Os adesivos STA-D e STA-E tem viscosidades e restantes parâmetros dentro da especificação do produto.

É de notar que um processo de polimerização, uma vez que envolve reações químicas e que as condições operacionais (agitação, caudal de entrada de monómeros, variação de temperatura, entre outras), têm influência nos parâmetros analisados. Conclui-se que a reação do STA-Ref poderá não ter sido devidamente controlada e, por isso, os valores mais baixos em teor de sólidos e viscosidade e valor mais elevado de monómero residual.

O valor limite de monómero residual para o adesivo STA é aproximadamente 2000 ppm. Pela análise dos resultados obtidos, verifica-se que o adesivo STA-Ref apresenta um valor superior ao obtido, geralmente, para esta formulação. Uma possível razão para este valor terá origem durante o processo de polimerização em emulsão, onde ocorreu uma menor conversão do monómero.

Pelos motivos descritos, decidiu-se eliminar a amostra produzida no laboratório e passar-se a usar como amostra de referência um testemunho industrial.

4.1.2.2 Distribuição do tamanho médio de partícula

Na Figura 24 está representado o gráfico que diz respeito às distribuições do tamanho médio de partícula dos adesivos STA-D e STA-E em comparação com o adesivo de referência (lote industrial). Os valores da distribuição encontram-se na Tabela 10.

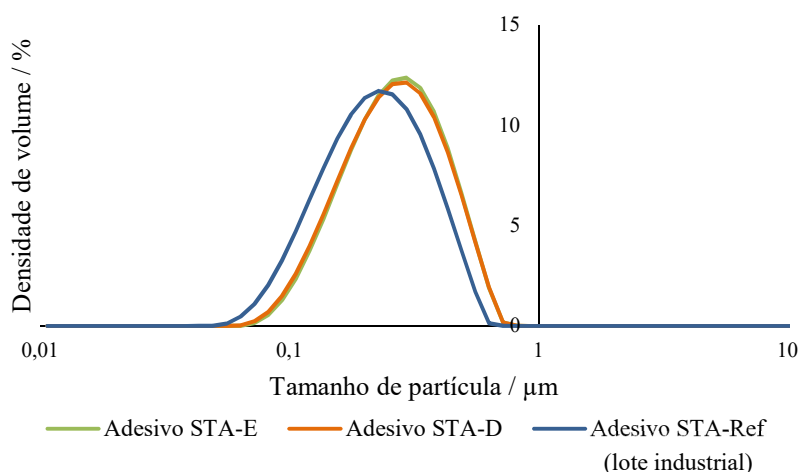


Figura 24. Comparação da distribuição do tamanho de partícula dos adesivos STA-D, STA-E e STA-Ref (lote industrial).

Tabela 10. Distribuição do tamanho de partícula do adesivo STA.

Adesivo	Dv (50) (µm)
STA-Ref (lote industrial)	0,222
STA-D	0,263
STA-E	0,267

A distribuição do tamanho de partícula das 3 amostras é praticamente coincidente. Conclui-se assim que tanto o tensoativo D como o E, alternativas aos APEO, não afetam a distribuição do tamanho de partícula.

4.1.2.3 Aspeto do filme

O filme do adesivo STA é isento de grupos, o que indica, entre outros fatores, que a polimerização decorreu corretamente.

4.1.2.4 Temperatura mínima de filmificação (TMF)

Os resultados de TMF apresentados na Figura 25 estão de acordo com a especificação ($23,0 \pm 2,0$ °C).

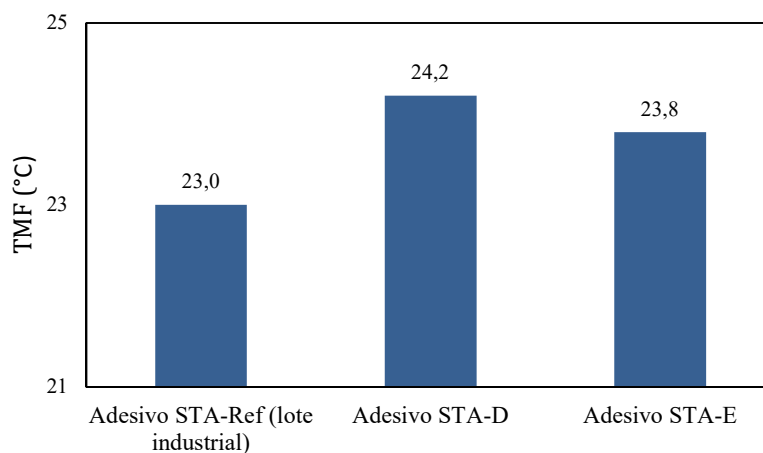


Figura 25. Valores de TMF do adesivo STA.

4.1.2.5 Absorção à água

Um parâmetro importante na avaliação deste tipo de adesivo é a absorção à água (Tabela 11).

Tabela 11. Valores de absorção à água do adesivo STA.

Adesivo	Absorção à água (%)
Especificação	25 ± 5
Adesivo STA-Ref (lote industrial)	23
Adesivo STA-D	24
Adesivo STA-E	26

Os filmes do adesivo STA-Ref (lote industrial), STA-D e STA-E após 24 horas submersos em água apresentam uma cor translúcida esbranquiçada. Este fenômeno reflete o efeito da absorção à água. A absorção à água está relacionada com os constituintes da emulsão e pela forma como o filme coalesce. Os resultados evidenciam que os valores de absorção à água são idênticos para as 3 amostras ensaiadas e estão dentro da especificação.

A Figura 26 pretende ilustrar o efeito visual do fenômeno de absorção à água. encontram-se ilustradas duas situações durante o ensaio de absorção à água.

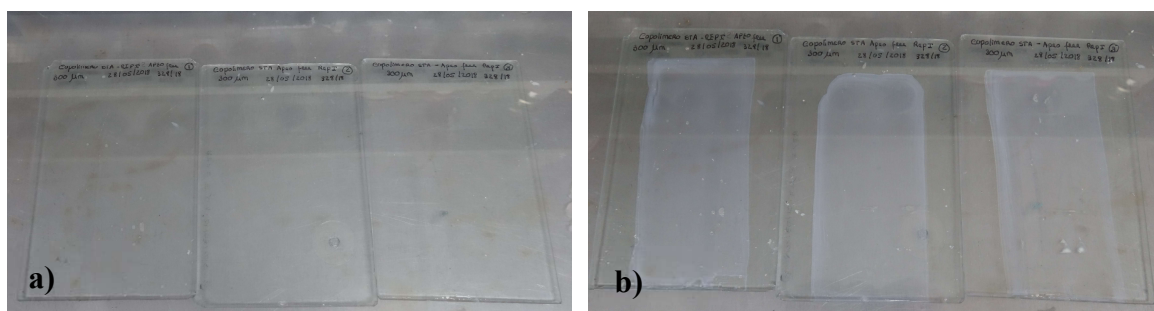


Figura 26. Filmes do adesivo STA no método de absorção à água. a) filme antes de ser submerso em água. b) filme após 24h submerso em água.

Uma vez que os resultados da absorção à água do adesivo-Ref (lote industrial) e dos dois adesivos contratipos não diferem consideravelmente, conclui-se que a substituição do tensoativo não influenciou esta propriedade.

4.1.2.6 Estabilidade na armazenagem

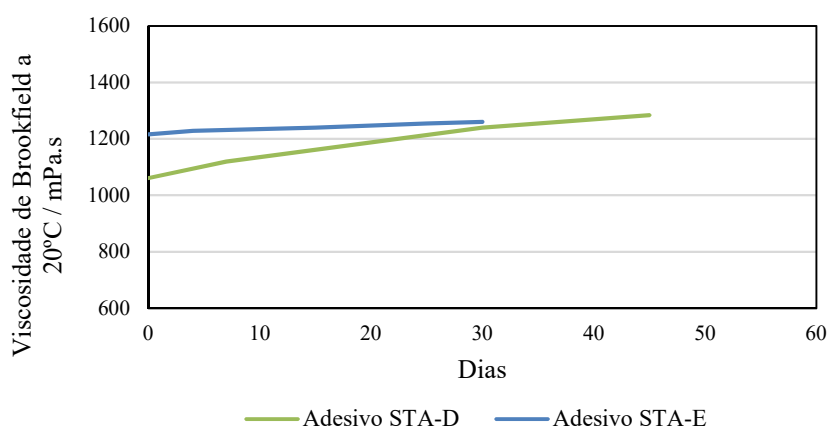


Figura 27. Controlo da estabilidade do adesivo STA.

Os resultados até então obtidos mostram a estabilidade dos adesivos (Figura 27), no entanto, os ensaios de estabilidade na armazenagem continuam em curso na empresa.

4.2 Adesivos sensíveis à pressão (PSA)

A segunda fase deste estudo consiste na substituição de um tensoativo APEO num adesivo sensível à pressão (PSA). Desta forma, foram produzidas duas amostras, uma com o tensoativo APEO (formulação padrão) e outra com uma alternativa, APEO *free*, com a mesma formulação, procedendo-se apenas à substituição de uma preparação intermédia (resina) onde estão presentes os tensoativos em estudo (Tabela 12).

O adesivo em estudo consiste num adesivo permanente, utilizado no fabrico de etiquetas de papel.

Tabela 12. Tensoativos utilizados na produção do adesivo PSA e as suas principais características.

Tensoativo	Composição	Tipo	Número CAS	CMC (%)	HLB	Moles OE	Matéria ativa (%)
Referência 3	Nonilfenol etoxilado	Não iónico	s.i	s.i	14	10	s. i
F	Álcool etoxilado modificado	Não iónico	s.i	0,002	14	10	80

*s.i – informação não disponibilizada pelo fornecedor (TDS e MSDS).

4.2.1 Caracterização das preparações intermédias – Resinas

Antes de se dar início à produção dos PSA, foi necessário avaliar as características das preparações intermédias (resinas) que fazem parte das suas formulações e onde são utilizados os tensoativos (Tabela 13). Parâmetros como a viscosidade, teor em sólidos, pH, sedimentação e tamanho de partícula são os mais importantes.

As amostras de resinas foram produzidas pelo laboratório da empresa que fornece esta matéria prima à H.B. Fuller.

Tabela 13. Propriedades físico-químicas das resinas.

Resinas	Tensioativo	Viscosidade de Brookfield (mPa.s)	Teor de sólidos (%)	pH	Sedimentação 24 horas (ml)	Aspetto do filme
Especificação	-	525 ± 475	60,00 ± 1,00	8,00 ± 1,00	<0,10	Translucido
Resina – Ref (lote industrial)	Referência 3	82	58,40	8,19	0,05	Translucido, sem defeitos
Resina - Ref (lote laboratorial)	Referência 3	105	59,75	8,55	0,05	Translucido, sem defeitos
Resina – F	F	98	59,70	8,59	>0,05 e <0,10	Translucido, sem defeitos

Todos os resultados das propriedades físico-químicas avaliadas encontram-se dentro da gama de especificação.

4.2.1.1 Distribuição do tamanho médio de partícula

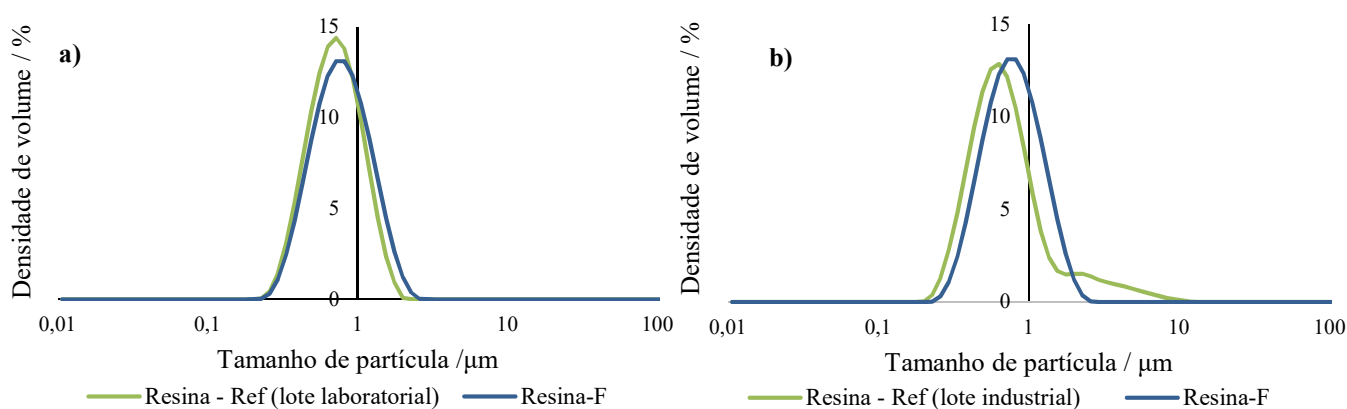


Figura 28. Distribuição do tamanho de partícula das resinas: a) comparação da Resina-F com a Resina – Ref (laboratorial); b) comparação da Resina-F com a Resina – Ref (lote industrial).

Tabela 14. Distribuição do TMP das resinas em estudo.

Resultado	Resina - Ref (lote industrial)	Resina - Ref (lote laboratorial)	Resina – F
Dv (50) (μm)	0,857	0,709	0,770

A distribuição do tamanho médio de partícula da Resina-F é muito semelhante à da Resina-Ref (laboratorial), como se pode comprovar pela Figura 28 a) e pela Tabela 14. Relativamente à comparação da Resina-F com a Resina – Ref (lote industrial) (Figura 28 b) e Tabela 14), observa-se que o tamanho de partícula da Resina – F é ligeiramente superior. É de notar que as condições de produção a nível industrial diferem muito das condições laboratoriais (tamanho das hélices, tamanho dos reatores, modo de introdução dos componentes, entre outros).

Feita esta primeira análise e tendo em conta que os parâmetros avaliados se encontram dentro da especificação, procede-se à produção dos adesivos.

4.2.2 Caracterização do PSA

Concluída a produção do adesivo com as resinas analisadas, é realizada uma avaliação das suas propriedades físico-químicas básicas. Foi utilizado um adesivo de referência (lote industrial) para comparação de resultados dos ensaios efetuados em laboratório. Os resultados estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15. Propriedades físico-químicas do PSA.

Adesivo	Resina utilizada	Viscosidade Brookfield a 25°C (mPa.s)	Teor de sólidos (%)	pH	Sedimentação 24 horas (ml)
Especificação	-	650 – 800	52±1	7,1 – 8,5	10 ± 2
Adesivo - Ref (lote industrial)	-	678	52,38	7,15	14
Adesivo – Ref 1 (laboratorial)	Resina – Ref (lote industrial)	770	51,44	8,16	8
Adesivo – Ref 2 (laboratorial)	Resina - Ref (lote laboratorial)	1130	52,63	8,65	12
Adesivo – F	Resina – F	740	52,60	8,69	8

4.2.2.1 Viscosidade, teor de sólidos e pH

A viscosidade do Adesivo-Ref 2 (laboratorial) encontra-se acima da especificação, no entanto, o valor do teor em sólidos permite ajustar a viscosidade da amostra para o valor da especificação (prática usada no processo industrial). Desta forma, decidiu-se validar a amostra para dar continuidade aos ensaios.

4.2.2.2 Sedimentação 24 horas

A instabilidade física dos adesivos é causada pela separação de fases, causando uma mudança considerável na aparência, na consistência e no desempenho do produto. O parâmetro usado para determinar a estabilidade deste produto específico é a sedimentação 24 horas.

Os resultados obtidos encontram-se na gama de valores típicos para este tipo de adesivo, não influenciando substancialmente o desempenho do produto.

4.2.2.3 Aspeto do filme

Tendo em conta a aplicação a que este produto se destina (etiquetas transparentes, por exemplo), avaliar o aspeto do filme é um parâmetro fundamental. O filme destes produtos tem que ser transparente e não apresentar grumos. A ausência de defeitos do filme é um fator crucial para uma boa aplicação.

4.2.3 Testes das características do PSA

Os testes das características do desempenho do PSA seguem as normas FINAT (Associação Europeia para a indústria de etiquetas auto-adesivas) (FINAT, 2018). Os resultados apresentados correspondem à média de 5 ensaios. As características principais para caracterizar os adesivos são o *tack*, *peel* e *shear*.

4.2.3.1 Testes *peel* a 180° (FTM 1)

O teste de *peel* permite medir a força de adesão ou, por outras palavras, a capacidade necessária para remover o adesivo. Este método foi testado utilizando três diferentes substratos: vidro, HDPE e cartão. O objetivo é avaliar o adesivo quando aplicado em materiais com características distintas, sendo o vidro um substrato polar, o HDPE não polar e o cartão que apresenta uma superfície rugosa. Estes são os substratos normalmente utilizados para a caracterização deste tipo de adesivos. O adesivo, como já explicado anteriormente, foi aplicado num substrato que consiste em papel *vellum* pelo método de transferência.

Na Tabela 16 estão apresentados os resultados dos testes de *peel* a 180°.

Tabela 16. Valores do teste de *peel* a 180° durante 20 minutos.

Substrato	Adesivo -Ref (lote industrial)	Adesivo – Ref 1 (laboratorial)	Adesivo – Ref 2 (laboratorial)	Adesivo – F
Vidro	PT	PT	PT	PT
HDPE	PT	PT	PT	PT
Cartão	PT e FT	PT e FT	PT e FT	PT e FT

Neste tipo de ensaios é comum atribuir-se uma codificação relativa à descrição da rotura. As roturas que podem ocorrer são:

AD falha adesiva (em inglês, *adhesive failure*) em que o adesivo permanece no *facestock* não aderindo ao substrato a ser colado;

CF falha coesiva (em inglês, *cohesive failure*), o filme adesivo é dividido durante o teste, deixando resíduos de adesivo no substrato e no *facestock* (ocorre normalmente quando o adesivo apresenta baixa coesão);

AT transferência adesiva (em inglês, *adhesive transfer*), o adesivo separa-se do *facestock* ficando o filme adesivo no substrato;

PT rotura do papel (em inglês, *paper tear*), ocorre quando a força adesiva excede a resistência do substrato;

FT rotura da fibra (em inglês, *fibre tear*), ocorre quando o substrato é papel ou cartão em que a força adesiva excede a resistência do substrato. (FINAT Technical Committee, 2001)

A rotura que ocorreu nos testes realizados foi a rotura do papel (*paper tear*, PT) (Figura 30, Figura 31 Figura 32). A rotura das fibras (*fibre tear*, FT) (Figura 29) ocorreu no ensaio em que o substrato era o cartão (único substrato fibroso em estudo).



Figura 29. Fotografia representativa da ocorrência de *fibre tear* em cartão.



Figura 30. Fotografia representativa da ocorrência de *paper tear* em cartão.



Figura 31. Fotografia representativa da ocorrência de *paper tear* em HDPE.

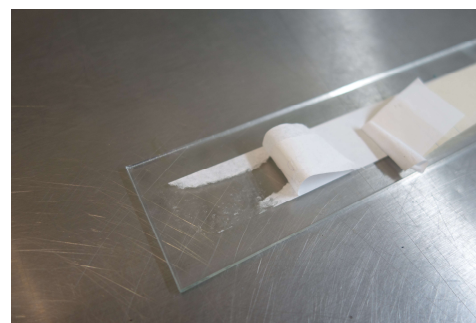


Figura 32. Fotografia representativa da ocorrência de *paper tear* em vidro.

Tendo em conta que se trata de um adesivo permanente, este tipo de ensaio normalmente resulta em PT. Estes resultados evidenciam a boa adesão aos diferentes substratos.

4.2.3.2 Testes de *tack* (FTM 9)

Os resultados obtidos nos testes de *tack* estão apresentados na Figura 33 e na Tabela 17.

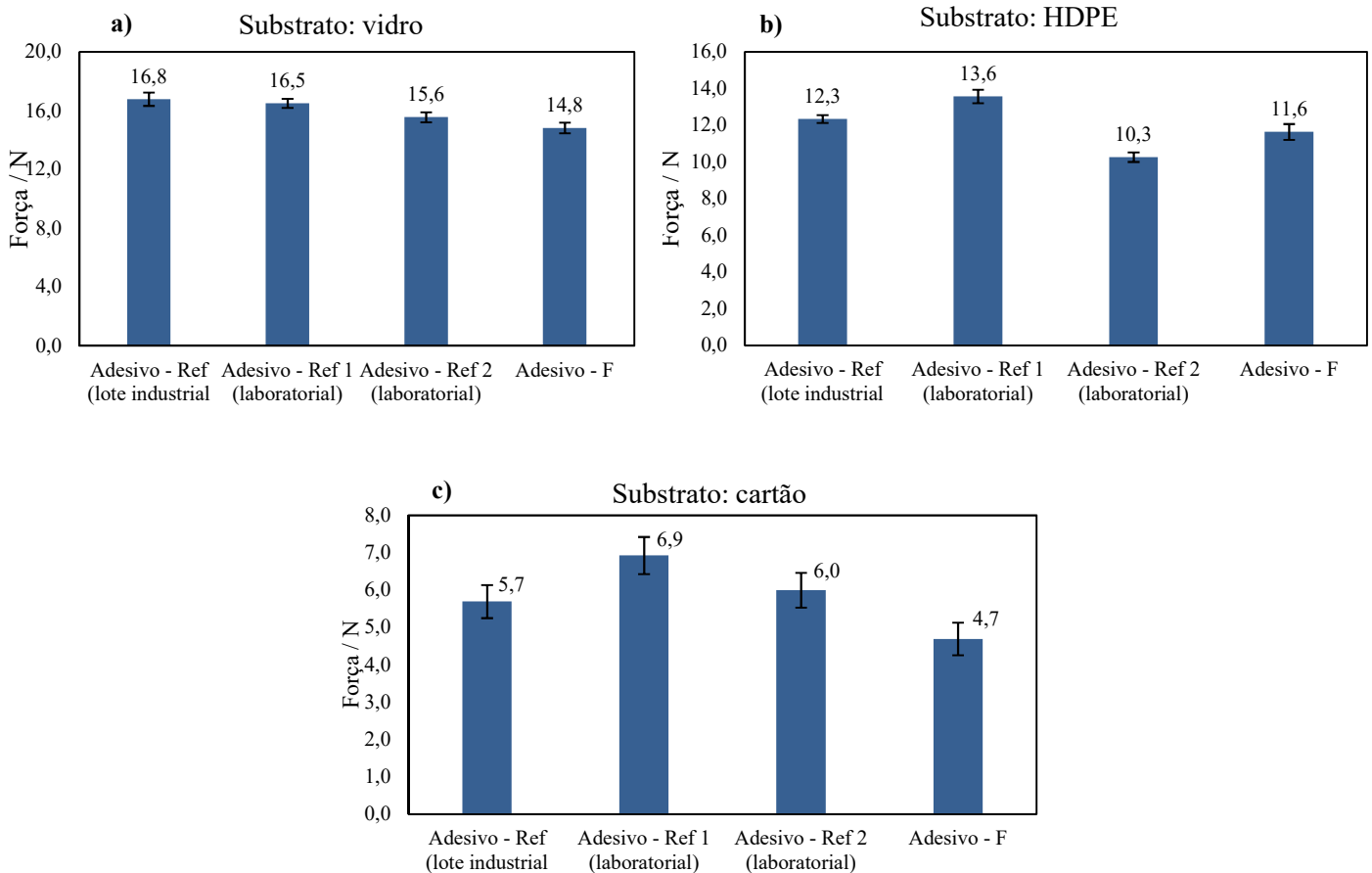


Figura 33. Resultados dos testes de *tack* nos diferentes substratos: a) vidro; b) HDPE; c) cartão.

Tabela 17. Resultados do teste de *tack*.

Vidro	μ /N	σ /N	HDPE	μ /N	σ /N	Cartão	μ /N	σ /N
Adesivo - Ref (lote industrial)	16,8	0,5	Adesivo - Ref (lote industrial)	12,3	0,2	Adesivo - Ref (lote industrial)	5,7	0,4
Adesivo - Ref 1 (laboratorial)	16,5	0,3	Adesivo - Ref 1 (laboratorial)	13,6	0,4	Adesivo - Ref 1 (laboratorial)	6,9	0,5
Adesivo - Ref 2 (laboratorial)	15,6	0,3	Adesivo - Ref 2 (laboratorial)	10,3	0,3	Adesivo - Ref 2 (laboratorial)	6,0	0,5
Adesivo - F	14,8	0,4	Adesivo - F	11,6	0,4	Adesivo - F	4,7	0,4

A Figura 33 e a Tabela 17 mostram que os valores de *tack* do Adesivo-F (adesivo com substituição do tensioativo) são semelhantes aos dos adesivos de referência.

Para o substrato HDPE, o Adesivo-Ref 2 tem um valor de *tack* ligeiramente inferior aos restantes adesivos, no entanto, o valor mínimo detetável para este teste é 10 N, sendo este adesivo validado.

Para o substrato cartão, todos os resultados são inferiores ao valor mínimo detetável.

4.2.3.3 Teste de *shear* (FTM 8)

O Adesivo-F, adesivo constituído pelo tensioativo alternativo (APEO *free*) obteve resultados de *shear* comparáveis com os adesivos de referência, tanto a nível industrial como a nível laboratorial (Figura 34). Todos os resultados apresentam um desvio padrão inferior ao desvio limite de 30% (Tabela 18).

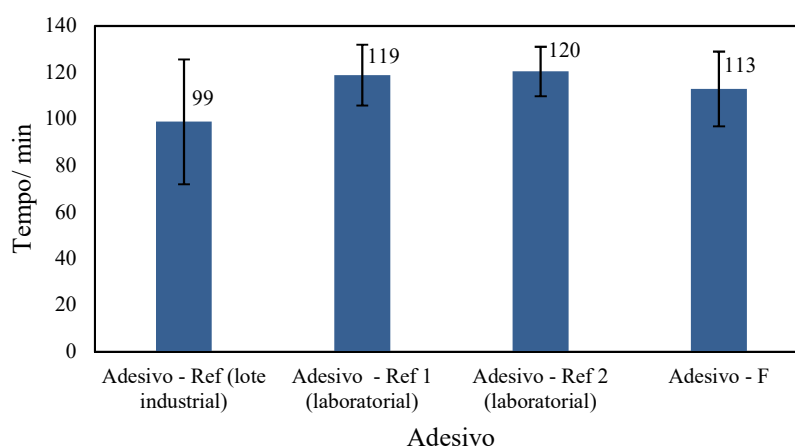


Figura 34. Resultados do teste de *shear*.

Tabela 18. Resultados do teste de *shear*.

Adesivo	μ / min	σ / min
Adesivo – Ref (lote industrial)	99	27
Adesivo – Ref (industrial)	119	13
Adesivo- Ref (laboratorial)	120	11
Adesivo – F	113	16

5 Conclusões

A primeira etapa deste trabalho consistiu no estudo do efeito da substituição de tensioativos não iônicos Alquilfenóis Etoxilados, amplamente usados em polimerizações em emulsão nas propriedades de copolímeros acrílicos e num adesivo aquoso designado por PSA com vista à eliminação dos APEO nas formulações alvo.

Para o estudo do copolímero VA foram selecionados três tensioativos livres de APEO e para o copolímero/ adesivo STA foram selecionados dois tensioativos livres de APEO. Os resultados dos parâmetros de caracterização dos polímeros e adesivos (viscosidade, teor em sólidos, pH, monómero residual, distribuição do tamanho de partícula, TMF e absorção à água) permitiram validar nesta fase o tensioativo C como a melhor opção para a formulação VA. Relativamente ao copolímero/adesivo STA, os dois tensioativos testados (D e E) foram validados como possíveis alternativas.

A segunda etapa deste trabalho consistiu no estudo do desempenho de um adesivo PSA onde, na sua preparação, se procedeu à substituição da mistura intermédia (resina) onde são utilizados os tensioativos livres de APEO em estudo. O adesivo F apresenta todas as suas propriedades físico-químicas dentro da especificação estabelecida para o adesivo de referência (adesivo formulado com APEO). Relativamente aos testes de desempenho do PSA, *peel*, *shear* e *tack*, os resultados permitem concluir que a versão produzida com o tensioativo F, alternativa ao APEO, apresenta propriedades de desempenho semelhantes às do adesivo de referência, que contém o tensioativo APEO. Os resultados obtidos apontam para a possibilidade da validação dos tensioativos alternativos aos APEO estudados na matéria prima intermédia (resinas) produzidas por uma entidade exterior à H.B. Fuller.

Em todos os casos estudados, tanto na produção de polímeros e adesivos como na produção do PSA, os resultados apontam para que haja pelo menos um tensioativo alternativo ao APEO. Este trabalho carece ainda de estudos exaustivos para confirmar a reprodutibilidade dos valores aqui apresentados e de ensaios de confirmação em produções industriais.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

O principal objetivo deste trabalho foi estudar alternativas a tensioativos alquilfenóis etoxilados (APEO) usados na produção de polímeros e adesivos aquosos. Em primeiro lugar, foram sintetizados os adesivos através de polimerização em emulsão, seguindo-se a sua caracterização a partir de diferentes métodos: os básicos, que caracterizam as propriedades físico-químicas da emulsão produzida, tais como, viscosidade, teor de sólidos, pH, monómero residual e aspeto do filme; e os complementares, que avaliam o produto nas condições de aplicação, entre os quais a distribuição do tamanho médio de partícula, temperatura mínima de filmificação, absorção à água e estabilidade na armazenagem. Numa segunda etapa, produziu-se um adesivo PSA pelo processo de mistura e a avaliação do seu desempenho, a partir de ensaios mecânicos *shear*, *peel* e *tack*. Os resultados obtidos ao longo do estudo permitiram tirar conclusões sobre as melhores alternativas aos tensioativos APEO. Todos os objetivos definidos para este trabalho foram concretizados.

6.2 Limitações e Trabalho Futuro

A polimerização em emulsão é um processo muito complexo e demorado, em que uma simples modificação, tanto nas condições operacionais como nos componentes, pode ter influência nas propriedades do polímero produzido. Por estas razões, a principal limitação deste trabalho foi o número reduzido de amostras produzidas e ensaios realizados.

Como trabalho futuro, será necessário repetir ensaios para validar os resultados apresentados neste estudo e expandir os ensaios (de substituição de APEO) a outras formulações de polímeros e adesivos.

6.3 Apreciação Final

A minha apreciação final sobre este trabalho é muito positiva. Este estudo permitiu que eu desenvolvesse competências em novas áreas, pondo em prática conceitos adquiridos durante o curso e outros completamente novos no meu percurso académico. Acredito que atingi os objetivos propostos pela empresa e que os resultados que obtive são de grande utilidade e um bom ponto de partida para trabalhos futuros.

7 Referências

- FINAT Technical Committee. (2001). *FINAT Technical Handbook*. Barry, UK.
- (2018, junho 25). Retrieved from FINAT: <https://www.finat.com/about/finat-s-mission>
- Adhesives.org. (2018). *Adhesives and Sealants*. Retrieved Março 2018, from Adhesives.org: <http://www.adhesives.org/adhesives-sealants/adhesives-sealants-overview/adhesive-technologies/physically-hardening>
- Anderson, C., & Daniels, E. (2003). Emulsion polymerisation and latex applications. In *Rapra Review Reports* (pp. 18-19). United Kingdom.
- APERC. (2015). *About Alkylphenols & Ethoxylates*. Retrieved Março 2018, from APE Research Council: alkylphenol.org/index.php
- Asua, J. M. (2007). *Polymer Reaction Engineering*. Blackwell Publishing Ltd.
- Avery Dennison. (2011). *Pressure Sensitive Adhesives*. Retrieved from Avery Dennison.
- Awajaa, F., Gilbert, M., Kellya, G., Foxa, B., & Pigramb, P. J. (2009). Adhesion of polymers. *Progress in Polymer Science*.
- BASF. (2013). *Chemical Solutions for Emulsion Polymerization*. BASF, The Chemical Company.
- Benedek, I. (2004). *Pressure Sensitive Adhesives and Applications*. Marcel Dekker, Inc.
- Charneau, J., Kientz, E., & Hall, Y. (1996). Adhesion of latex films; influence of surfactants. *Progress in Organic Coatings*, pp. 87-93.
- Chaves, F. (2014). Ligação adesiva. *Técnicas avançadas nos processos de ligação e consolidação*. Ordem dos Engenheiros, Porto.
- Clariant. (2014). *Providing application benefits along the value chain: Surfactants for Emulsion Polymerization*. Clariant International.
- Dunn, A. S. (1997). Harkins, Smith-Ewart and Related Theories. In P. A. Lovell, & M. S. El-Aasser, *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers* (pp. 126-159). Manchester: John Wiley & Sons Ltd.
- European Chemical Industry Council. (2017). REACH Regulation - Annex XIV. *Amending Annex XIV to Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH)*. Bruxelas.
- European Coatings Journal. (2007). *A matter of balance*. Vincentz Network.
- Faneco, T. (2014). Caracterização das propriedades mecânicas de um adesivo estrutural de alta ductilidade. 2014. Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto.

- Fernandez, A. M., & Jebbanema, L. (2007, Agosto 1). *The Effect of Surfactant Selection on Emulsion Polymer Properties*. Retrieved Abril 12, 2018, from Paint and Coating Industry: <https://www.pcimag.com/articles/87271-the-effect-of-surfactant-selection-on-emulsion-polymer-properties>
- Fernandez, A. M., Held, U., Willing, A., & Breuer, W. H. (2005). New green surfactants for emulsion polymerization. *Progress in Organic Coatings*.
- Foster, A. B., Lovell*, P. A., & Rabjohns, M. A. (2009). Control of adhesive properties through structured particle design. *Polymer*.
- H.B. Fuller Company. (2012). *Water based chemistry*. Mindelo.
- H.B. Fuller Company. (2016). *Adhesives and Adhesion*. Mindelo.
- Harkins, W. D. (1947). A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization. *Journal of polymer science*.
- Holmberg, K., Jönsson, B., Kronberg, B., & Lindman, B. (1998). *Surfactants and polymer in aqueous solution*. Lund, Sweden: John Wiley & Sons Ltd (Canadá).
- Horiba Instruments. (2017). A guide to particle size analysis. Irvine, USA.
- Jack, A. (2001). *FINAT Technical Handbook*. Barry, UK: Dow Corning Ltd.
- Jin, X., Bai, Y. P., & Shao, L. (2009). Properties of solvent-borne acrylic pressure-sensitive. *eXPRESS Polymer Letters*.
- Keddie, J., & Routh, A. F. (2010). *Fundamentals of Latex Film Formation: Processes and Properties*. Cambridge, UK: Springer.
- Lassen, C. e. (2013). *Survey of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates*. Copenhagen: The Danish Environmental Protection Agency.
- Lovell, P. A., & S.El-Aaser, M. (1999). *Emulsion polymerization and emulsion polymers*. West Sussex, England: John Wiley & Sons Ltd.
- M. Khaddazh, I., Gritskova, & Litvinenko, G. (2012). An Advanced Approach on the Study of Emulsion Polymerization: Effect of the Initial Dispersion State of the System on the Reaction Mechanism, Polymerization Rate, and Size Distribution of Polymer-Monomer Particles.
- Malvern Instruments. (2015). A basic guide to particle characterization. Worcestershire, UK.
- Malvern Panalytical*. (2018). Retrieved Junho 11, 2018, from <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/product-range/mastersizer-range/mastersizer-3000>

- Petrie, E. M. (n.d.). *Select Surfactants for Adhesives and Sealants*. Retrieved Abril 12, 2018, from SpecialChem: <https://adhesives.specialchem.com/selection-guide/surfactants-for-adhesive-and-sealant-formulations#content>
- Petrie, Edward M. (2018). *Select Surfactants for Adhesives and Sealants*. Retrieved abril 9, 2018, from SpecialChem: <https://adhesives.specialchem.com/selection-guide/surfactants-for-adhesive-and-sealant-formulations>
- Pinto, A. M. (2007). Ligações adesivas entre materiais poliméricos com e sem alteração superficial do substrato. *Dissertação para a obtenção do grau de doutor em Engenharia Mecânica*. Faculdade de engenharia da Universidade do Porto, Porto.
- Pinto, F. (2014). Estudo e Caracterização de Polímeros Aquosos através de Métodos Otimizados de Medição de Tensões Interfaciais. *Tese de Mestrado*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto.
- Pizzi, A., & Mittal, K. L. (2003). *Handbook of adhesive technology*. Nova Iorque: Marcel Dekker, Inc. .
- Pocius, A., & Campbell, C. J. (2009). Adhesives. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (Vol. 2009)* (pp. 1-26). John Wiley & Sons, Inc.
- Ralheta, C. V. (2014). *Novas dispersões aquosas com morfologia controlada para revestimentos*. Universidade de Aveiro, Aveiro.
- Schaaf, U. S. (2009). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Seven Edition*. Weinheim: Wiley.
- Sharpe, L. H. (2006). Some Fundamental Issues in Adhesion: A Conceptual View. *The journal of adhesion*.
- Skeist, I., & Miron, J. (1990). Introduction to adhesives. In *Handbook of adhesives* (pp. 3-20). Nova Iorque.
- Skeist, I., & Miron, J. (1990). Introduction to adhesives. In I. Skeist, *Handbook of adhesives* (pp. 4-20). Nova Iorque: Chapman & Hall.
- SpecialChem. (2017, Dezembro 18). Retrieved May 25, 2018, from SpecialChem: <https://adhesives.specialchem.com/>
- Stoev, G., & M. Angelova. (1987). Determination of residual monomers in acrylate dispersions by gas chromatography. *Journal of High Resolution Chromatography & Chromatography Communications*, 25.
- SubsTech. (2013, Junho 1). *SubsTech*. Retrieved Maio 11, 2018, from Surfactants: <http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=surfactants>
- tesa. (2016, Setembro 15). *The science behind tapes*. Retrieved Abril 23, 2018, from tesa: <https://www.tesa.com/wikitapia/how-much-honey-do-you-need-to-hang-up-a-picture.html>
- The Dow Chemical Company. (2018). *What is HLB? How is it applied to formulate emulsions?* Retrieved Abril 12, 2018, from Dow: https://dowac.custhelp.com/app/answers/detail/a_id/3277

- Vlaardingen, P. v., Posthumus, R., & Traas, T. (2003). *Environmental Risk Limits for Alkylphenols and Alkylphenol ethoxylates*. The Netherlands: National Institute of Public Health and the Environment.
- Yamak, H. B. (2013). Emulsion Polymerization: Effects of Polymerization Variables on the Properties of Vinyl Acetate Based Emulsion Polymers. *Polymer Science*, 6-10.
- Yamak, Hale Berber. (2013, Março 20). Emulsion Polymerization: Effects of Polymerization Variables on the Properties of Vinyl Acetate Based Emulsion Polymers. In *Polymer Science*. InTech. Retrieved from World's largest Science, Technology & Medicine Open Access book publisher.: <https://www.intechopen.com/books/polymer-science/emulsion-polymerization-effects-of-polymerization-variables-on-the-properties-of-vinyl-acetate-based>

