

**Mestrado Integrado em Engenharia Química**

***Desenvolvimento de polímeros híbridos  
acrílico/alquídicos***

**Dissertação de Mestrado**

de

**Sofia Pinto de Sousa de Loureiro**

**Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação**

realizado em

**FEUP/ Resiquímica**

**Resiquímica** 

**Orientador na FEUP: Prof. Margarida Bastos**

**Co-orientador na FEUP: Doutora Joana Barbosa**

**Orientador na Resiquímica: Doutor Jorge Moniz**

**U. PORTO**  
**FEUP** FACULDADE DE ENGENHARIA  
UNIVERSIDADE DO PORTO

**Departamento de Engenharia Química**

**Julho de 2018**

---

## Agradecimentos

À Faculdade de Engenharia Química da Universidade do Porto, com especial atenção ao Departamento de Engenharia Química, onde aprendi o que sei hoje nesta área. Tenho orgulho em ter feito parte desta instituição nos últimos anos.

À minha família e amigos, cujo carinho e apoio me fizeram ser uma pessoa confiante preparada para enfrentar todos os desafios inerentes à realização do projeto. Em especial, à minha mãe, um exemplo de que o sucesso profissional e pessoal andam de mãos dadas e ao meu avô Manuel, licenciado em Engenharia Química, um dos motivos por que escolhi este curso.

Ao Eng. Jorge Moniz, que me desafiou para este projeto, e que ao longo do mesmo me transmitiu os seus conhecimentos na indústria, estando sempre disponível para o que fosse preciso.

Ao Prof. Fernão Magalhães, cujo conhecimento na área de polímeros foi essencial para a realização deste trabalho.

À Prof. Margarida Bastos, com quem aprendi muito nos últimos meses, acompanhando-me desde o primeiro ao último dia e sem a qual não teria conseguido apresentar a presente dissertação. Foi um enorme prazer tê-la como orientadora.

À Joana Barbosa, que me ensinou como proceder a nível experimental e esteve sempre disponível para me ajudar e esclarecer todas as dúvidas (sem exceção), sendo que o seu conhecimento foi crucial, como se pode ver ao longo da dissertação.

À Teresa Gouveia, a minha parceira de laboratório que tornou tudo mais fácil e divertido e à Inês Carvalho, a minha maior companhia nestes últimos meses.

A Prof. Margarida Bastos, orientadora desta dissertação, é membro integrado do LEPABE - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente Biotecnologia e Energia, financiado por: Projeto POCI-01-0145-FEDER-006939 (Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia, UID/EQU/00511/2013) - financiado pelo 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 I.P.; Projeto “LEPABE-2-ECO-INNOVATION”, com a referência NORTE-01-0145-FEDER-000005, cofinanciado pelo Programa Operacional Regional do Norte (NORTE 2020), através do Portugal 2020 e do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER).

## Resumo

No trabalho realizado foram desenvolvidos polímeros híbridos acrílico/ alquídicos, com vista a encontrar uma forma de obter uma resina com as propriedades dos dois materiais, promovendo reações químicas entre estas, sem introdução de solventes orgânicos.

Para isso os processos de polimerização por emulsão convencional e mini-emulsão foram empregues, utilizando-se uma resina alquídica previamente sintetizada e monómeros acrílicos e estireno. Numa primeira fase, foram produzidos híbridos pelo processo convencional, com diferentes concentrações de resina alquídica. De seguida, utilizando o processo de mini-emulsão, procedeu-se ao estudo da mesma, com adição de diferentes emulsionantes. O ensaio que exibiu melhor desempenho, obtido pelo processo de mini-emulsão, foi analisado com maior pormenor: aumentou-se a concentração da resina alquídica na sua composição, comparou-se a sua formulação estireno-acrílica com uma acrílica pura e por último produziu-se uma emulsão sem adição de resina alquídica. Com o objetivo de provar ligações químicas entre os monómeros e a resina alquídica, foi feita uma análise de espectroscopia de IV e RMN.

Pelo processo de mini-emulsão conseguiram-se obter híbridos estáveis com um teor de 10 % (m/m) de resina alquídica, quando utilizados emulsionantes aniónicos, enquanto na emulsão convencional fenómenos de destabilização coloidal foram observados. Através da análise RMN, provou-se que num dos híbrido produzidos por mini-emulsão há uma diminuição de 67 % das ligações duplas dos ácidos gordos provenientes da resina alquídica, sugerindo a reação de polimerização por adição radicalar entre as mesmas e os monómeros acrílicos.

**Palavras Chave:** Resina alquídica, monómeros acrílicos, híbrido, polimerização, mini-emulsão

---



## Abstract

In the present work acrylic/alkyd hybrids were developed to obtain a resin exhibiting properties from both materials, promoting chemical reaction between the two of them without adding of organic solvents.

Conventional emulsion polymerization and mini-emulsion were used, by addition of a pre-made alkyd resin, acrylic monomers and styrene. On the first stage, hybrids were produced by conventional process changing the concentration of the alkyd resin. Then, the use of mini-emulsion polymerization was observed, adding different surfactants. The emulsion that exhibited best performance, obtained by mini-emulsion process, was studied: firstly, the concentration of alkyd resin was increase, secondly the comparison between the styrene-acrylic formulation and another pure acrylic was made and a resin without adding alkyd resin was produce. IV and RMN spectrometry analysis were made to prove chemical connectivity.

Stable hybrids with 10 % of alkyd resin were produced by mini-emulsion process, when anionic surfactants were used, while colloidal destabilization was observed with conventional emulsion. RMN analysis proved the decrease of 67 % of double bounds from the fatty acids of the alkyd resin, suggesting free radical polymerization with the acrylic monomers.

**Key words:** Alkyd resin, acrylic monomers, hybrid, polymerization, mini-emulsion

---



## 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.

*Assinar e datar*

---

# Índice

1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto .....	1
1.2	Apresentação da Empresa .....	2
1.3	Contributos do Trabalho .....	2
1.4	Organização da Tese .....	2
2	Contexto e Estado da Arte .....	5
2.1	Tintas e resinas.....	5
2.2	Polímeros e reações de polimerização.....	6
2.2.1	Polimerização por adição.....	6
2.2.2	Polimerização por condensação .....	8
2.3	Processos de polimerização.....	8
2.3.1	Polimerização em massa .....	9
2.3.2	Polimerização em emulsão .....	9
2.4	Resina alquídica .....	13
2.4.1	Mecanismo de reação .....	14
2.4.2	Processo de produção .....	16
2.5	Polímeros acrílicos.....	17
2.5.1	Mecanismo de reação .....	17
2.5.2	Emulsão acrílica .....	18
2.6	Polímeros híbridos acrílico/alquídico .....	19
2.6.1	Polimerização por emulsão convencional.....	21
2.6.2	Polimerização por mini-emulsão .....	22
2.6.3	Processo de “auto-emulsificação” .....	24
2.6.4	Filmes e tintas sintetizadas a partir de híbridos .....	25
3	Materiais e Métodos .....	26
3.1	Materiais .....	26
3.2	Métodos .....	26
3.2.1	Síntese do híbrido.....	26



---

3.2.2	Análise e caracterização do híbrido acrílico/alquídico .....	29
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussão.....</b>	<b>30</b>
4.1	Síntese de híbridos com diferentes proporções de resina alquídica .....	31
4.2	Influência do processo de mini-emulsão e estudo de diferentes emulsionantes	34
4.2.1	Mini-emulsão.....	35
4.2.2	Processo de polimerização convencional vs. mini-emulsão .....	37
4.3	Influência da alteração da composição de acrílicos e quantidade de resina alquídica no híbrido de melhor desempenho.....	38
4.3.1	Comparação com uma diferente formulação .....	39
4.3.2	Aumento da resina alquídica.....	40
4.3.3	Comparação com uma emulsão acrílica.....	41
4.4	Caracterização do híbrido acrílico/alquídico por espectroscopia .....	42
4.4.1	Espectroscopia de Infravermelho (IV) .....	43
4.4.2	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) .....	44
<b>5</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>47</b>
<b>6</b>	<b>Avaliação do trabalho .....</b>	<b>48</b>
6.1	Objetivos Realizados .....	48
6.2	Limitações e Trabalho Futuro .....	48
6.3	Apreciação Final .....	48
Anexo 1	Monómeros e Emulsionantes.....	51
Anexo 2	Resina alquídica .....	53
Anexo 3	Estabilidade dos híbridos .....	55

# Lista de Figuras

<i>Figura 1- Reação de transesterificação na formação de um policarbonato (Adaptado de Fried, 2003). ..8</i>	8
<i>Figura 2 - Evolução do processo de polimerização por emulsão: a) Fase formação de micelas; b) Migração dos monómeros c) Formação da dispersão polimérica (Adaptado de Tobita, 2015). .... 11</i>	11
<i>Figura 3- Fenómenos associados à destabilização de uma emulsão (Adaptado de Pilz, 2016). .... 12</i>	12
<i>Figura 4 - Inversão de fase: a) emulsão A/O; b) ausência de emulsão; c) emulsão O/A (Adaptado de Tobita, 2015). .... 12</i>	12
<i>Figura 5 - Reação de alcoolise, em que há reação entre um triglicerídeo e glicerol formando um monoglicerídeo (Adaptado de Hattman, 2011). .... 15</i>	15
<i>Figura 6 - Reação de esterificação com formação da resina alquídica (Adaptado de Hattman, 2011). . 15</i>	15
<i>Figura 7 - Síntese de uma resina alquídica numa só etapa (Adaptado de Hattman, 2011). .... 16</i>	16
<i>Figura 8 - Reação de polimerização de um metacrilato de metilo (Adaptado de Fried, 2003). .... 18</i>	18
<i>Figura 9 - Esquema do processo de polimerização em emulsão (Adaptado de Penzel, 2012). .... 19</i>	19
<i>Figura 10 - Esquema da estrutura de um híbrido acrílico/alquídico (Badin, 2015). .... 21</i>	21
<i>Figura 11 - Síntese do híbrido HBRAA (Adaptado de Murillo e López, 2016). .... 24</i>	24
<i>Figura 12- Esquema de formação do híbrido de acordo com Elrebii e Boufi (2014). .... 25</i>	25
<i>Figura 13 - Estrutura química metacrilato de acetoxietilo (AAEM). .... 25</i>	25
<i>Figura 14 - Instalação utilizada durante o processo de polimerização. .... 27</i>	27
<i>Figura 15 - Esquema da reação global envolvida na síntese do híbrido. .... 30</i>	30
<i>Figura 16- Formulação HC01: a) Resíduo de filtração, b) híbrido após filtração e c) híbrido 30 minutos após filtração. .... 32</i>	32
<i>Figura 17 - Distribuição do tamanho de partícula nos híbridos sintetizadas. .... 33</i>	33
<i>Figura 18 - Emulsões estáveis a) HMN01 e b) HMN03 e com segregação de RAL c) HMN02. .... 35</i>	35
<i>Figura 19 - Distribuição do tamanho de partícula para as a) pré-emulsões e b) híbridos produzidos. ... 36</i>	36
<i>Figura 20 - Creaming em a) HC05 e b) HC04. .... 37</i>	37
<i>Figura 21 - Comparação entre o tamanho de partícula nos dois diferentes processos para as mesmas formulações: a) HMN01 e HC04 e b) HMN03 e HC05. .... 37</i>	37
<i>Figura 22 - Distribuição do tamanho de partícula da pré-emulsão e do híbrido formado (HMN04). .... 39</i>	39
<i>Figura 23 - Distribuição do tamanho de partícula da pré-emulsão e do híbrido formado ..... 40</i>	40
<i>Figura 24 - a) Creaming e b) TMP da camada superior (CS) e inferior (CI) de HMN05. .... 41</i>	41
<i>Figura 25 - Distribuição do tamanho de partícula de a) HMN03 e de) EA01. .... 42</i>	42

*Figura 26 - Estrutura hipotética de unidade repetitiva do híbrido produzido HMN03. .... 42*

*Figura 27 - Espetros de IV de a) RAL b) resina EA (EA01) e c) híbrido (HMN03). .... 43*

*Figura 28 - Espetro de RMN de a) resina alquídica, b) resina estireno-acrílica e c) híbrido. .... 44*

## Lista de Tabelas

<i>Tabela 1 - Composição da Resina ou Estireno-Acrílica (EA) ou Acrílica Pura (AP).....</i>	<i>26</i>
<i>Tabela 2 - Composição das formulações dos Híbridos acrílico/alquídicos sintetizados. ....</i>	<i>28</i>
<i>Tabela 3 - Resultados obtidos para diferentes proporções de RAL:AC. ....</i>	<i>31</i>
<i>Tabela 4 - Estudo do processo de mini-emulsão para diferentes emulsionantes. ....</i>	<i>34</i>
<i>Tabela 5 - Características das formulações.....</i>	<i>38</i>

---

# Notação e Glossário

## *Lista de Siglas*

A/O	Água em Óleo
AAEM	Metacrilato de acetoacetoxietilo
ABU	Acrilato de Butilo
AC	Monómeros Acrílicos
AP	Acrílica Pura
BPO	Peróxido de benzoílo
CMC	Concentração Micelar Crítica
EA	Estireno-Acrílica
HBR	Hyperbranched alkyd-acrylic resins
HBRAA	Hyperbranched alkyd resins
HC	Híbrido (formado pelo processo) Convencional
HEMA	Metacrilato de hidroxietilo
HLB	Balanco hidrofílico-lipofílico
HMN	Híbrido (formado por) Mini-emulsão
IV	Infravermelho
MMA	Metacrilato de metilo
O/A	Óleo em Água
RAL	Resina Alquídica
St	Estireno
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
TMP	Tamanho Médio de Partícula
TS	Teor de Sólidos

## 1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Uma das preocupações inerentes à indústria das tintas é a libertação de compostos orgânicos voláteis (COV's), os quais podem ser prejudiciais para a saúde humana e meio ambiente, levando à introdução de normas legislativas que obrigam os produtores industriais a reduzir a utilização de matérias-primas como solventes orgânicos. Assim, a produção de tintas de base solvente está a reduzir e o investimento nas tintas de base aquosa, contrariamente, a aumentar. As resinas alquídicas são muito utilizadas como ligantes na indústria das tintas e revestimentos, sendo tradicionalmente dissolvidas em solventes orgânicos de forma a se obterem viscosidades adequadas à aplicação. As alternativas aquosas são tipicamente polímeros acrílicos em emulsão, a tecnologia mais comum hoje em dia, mas que em várias propriedades de aplicação ficam atrás das resinas alquídicas de base solvente (brilho, aplicabilidade).

Um método que tem vindo a ser estudado nos últimos anos é a síntese de polímeros híbridos em emulsão, ou seja, que contêm numa mesma partícula dois tipos de polímeros, normalmente incompatíveis e ligados por ligações covalentes. Neste sentido, a combinação de resinas acrílicas e alquídicas tem sido aplicada com o objetivo de obter produtos com as vantagens de ambos os materiais, ultrapassando assim o problema ambiental.

O objetivo da presente dissertação foi a síntese de polímeros híbridos acrílico/alquídicos estáveis utilizando o processo de emulsão, em que se conseguisse garantir a reação de polimerização entre uma resina alquídica previamente sintetizada e monómeros acrílicos, com utilização do mínimo possível de solventes orgânicos. Para isso, foi feito o estudo das duas diferentes famílias de polímeros e respetivos processos de polimerização envolvidos. Inúmeros estudos de diferentes autores em que o híbrido foi sintetizado foram analisados.

No desenvolvimento do projeto, híbridos com diferentes quantidades de resina alquídica foram produzidos através do processo de emulsão convencional. No entanto, como se irá verificar, no seguimento dos resultados obtidos a introdução do processo de mini-emulsão acabou por ser realizada, fazendo-se o estudo da importância da mesma, havendo troca dos emulsionantes utilizados. Por último, uma das formulações que apresentou melhores resultados foi estudada com maior pormenor, fazendo a comparação desta com uma diferente formulação em que se mantiveram as condições de produção, outra em que se aumentou a proporção de resina alquídica relativamente aos monómeros acrílicos e por último, sem adição de resina. Fez-se também análise IV e RMN, com o objetivo de provar a reação de polimerização por adição radicalar entre os dois polímeros.

Na análise de resultados, a percentagem de resíduos sólidos foi calculada, havendo relação desta com o sucesso da reação de polimerização. A estabilidade dos híbridos foi estudada

através da verificação da ocorrência de fenómenos de segregação e *creaming*, os quais estão relacionados com tamanho de partícula também analisado. Finalmente, filmes de alguns dos híbridos formados foram sintetizados.

## 1.2 Apresentação da Empresa

A Resiquímica - Resinas Químicas, S.A é uma empresa portuguesa que se dedica à produção e comercialização de polímeros destinados às indústrias de tintas, vernizes, adesivos e materiais compósitos. A procura de negócios e tecnologias de referência, mantendo uma dinâmica de inovação e crescimento constantes permitem a presença da empresa no mercado nacional e internacional.

Constituída em abril de 1961, com sede em Mem Martins, teve como empresa antecessora a Resintela - Resinas Sintéticas, Lda., construída em 1957, atingindo atualmente mais de 60 anos de atividade. (Resiquímica, 2018)

## 1.3 Contributos do Trabalho

O trabalho foi realizado nas instalações da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, havendo um constante contacto com a empresa envolvida, Resiquímica, incluindo uma visita à mesma, onde tive oportunidade de ver quais os processos utilizados de forma a poder reproduzi-los, de acordo com as possibilidades e limitações existentes, nos laboratórios da FEUP. O enorme conhecimento na área do Eng. Jorge Moniz, a compreensão dos fenómenos de polimerização do Prof. Fernão Magalhães e o domínio da química orgânica da Prof. Margarida Bastos, foram-me transmitidos ao longo do projeto e permitiram que compreendesse melhor esta indústria, o porquê deste trabalho e de que forma conduzi-lo, tentando sempre ultrapassar os problemas que foram surgindo. A Joana Barbosa ensinou-me como proceder a nível experimental, estando sempre disponível para dúvidas e sugestões, sem as quais não teria conseguido realizar o projeto.

## 1.4 Organização da Tese

Este trabalho está organizado em seis capítulos: introdução, contexto de arte, materiais e métodos, resultados e discussão, conclusões e avaliação do trabalho.

No presente capítulo é feito um enquadramento geral do projeto, explicando o motivo da sua realização, qual o seu objetivo e quais os métodos utilizados. No capítulo 2 é realizado um estudo de todos os aspetos relacionados com o trabalho desenvolvido, descrevendo polímeros acrílicos e alquídicos e as tecnologias relacionadas com os mesmos, individualmente e na

síntese dos seus híbridos. Também quais os problemas inerentes ao desenvolvimento do projeto, demonstrando os desafios que se esperam encontrar.

No capítulo seguinte são descritos todos os materiais utilizados, abordando as características mais relevantes e quais os métodos que foram aplicados tanto na síntese dos híbridos, como na sua análise e caracterização.

No capítulo de Resultados e Discussão são demonstrados os ensaios realizados e os resultados obtidos, fazendo-se também uma discussão dos mesmos. Este capítulo está dividido em vários subcapítulos, demonstrando-se as abordagens implementadas: primeiro altera-se a quantidade de resina alquídica para o mesmo método, de seguida estuda-se um diferente processo com utilização de diferentes emulsionantes e faz-se a sua comparação com o processo convencional e por último faz-se um estudo mais aprofundado de uma das formulações em que se obtém melhores resultados. É também feita uma análise de IV e RMN de um dos híbridos produzidos.

Finalmente, é realizada uma conclusão acerca de todo o trabalho realizado, seguindo-se uma avaliação global do mesmo.





## 2 Contexto e Estado da Arte

### 2.1 Tintas e resinas

Uma tinta líquida é normalmente uma dispersão com três componentes principais: o pigmento presente em partículas sólidas dispersas, o ligante que é o polímero que ligará o pigmento ao substrato e pode estar presente dissolvido ou em forma de partículas dispersas num meio solvente, aquoso ou orgânico. Após a sua aplicação, sob a forma de uma camada fina a um substrato, a tinta converte-se num filme sólido opaco, quando concluída a evaporação do componente volátil. Sendo as suas principais finalidades a proteção e a decoração, a tinta inclui ainda na sua formulação diversos outros componentes como espessantes, dispersantes, conservantes, etc. Os pigmentos são substâncias minerais ou orgânicas que oferecem cor e opacidade, o polímero ligante tem o objetivo de dar aderência aos diferentes substratos, os aditivos adicionam diferentes características específicas ou melhoram propriedades existentes e por último, os solventes são capazes de dissolver ou dispersar o aglutinado, permitindo também obter a consistência desejada (Fazenda, 2009).

As tintas podem apresentar dois tipos de componentes voláteis: solventes, substâncias voláteis com baixo ponto de ebulição e incolores, ou água. Diferem-se assim as tintas de base solvente e de base aquosa, respetivamente. Enquanto o solvente permite solubilizar os polímeros ligantes e melhorar a sua consistência e viscosidade facilitando a formação de um filme, a água é utilizada apenas como um agente coalescente para formar uma película adequada (Anghinetti, 2012).

Uma das preocupações inerentes à indústria das tintas é a libertação de compostos orgânicos voláteis (COV's), substâncias químicas que ao evaporarem podem prejudicar a saúde humana e o meio ambiente. Em Portugal, o Decreto de Lei n.º 181/2006 é um exemplo de uma norma legislativa aplicada neste sentido (Diário da República Eletrónico, 2006). A utilização de tintas de base solvente está por isso a decair, tendo na sua composição solventes que evaporam durante o processo de secagem e são prejudiciais para o ambiente, procurando-se a sua substituição por tintas de base aquosa. No entanto há dificuldade em garantir determinadas propriedades quando se reduzem ou eliminam solventes, como por exemplo o brilho, e também uma necessidade de modificar ou substituir materiais de forma a que possam ser dispersos em água, ou seja, que tenham características hidrofílicas e permitam a estabilidade das resinas utilizadas na preparação de uma tinta.

O polímero ligante possui como função ser o formador do filme, garantindo também a divisão e adesão dos pigmentos ao substrato. O ligante atribui à tinta numerosas características determinantes como por exemplo brilho, dureza, resistência e durabilidade. Assim, para se

obter uma boa tinta, é crucial a utilização de polímeros ligantes com as propriedades adequadas. Um ligante pode ser natural ou sintético, sendo que o mais comum é a utilização de polímeros sintéticos, que permitam obter materiais adequados para diferentes aplicações e com distintas particularidades, sendo por isso necessário atualizar constantemente o desenvolvimento e a investigação nesta área (Mujumdar, 2006).

## 2.2 Polímeros e reações de polimerização

Um polímero é uma longa cadeia composta por um grande número de unidades de repetição (monómeros) com estrutura idêntica e baixo peso molecular, os quais geram macromoléculas através de reações de polimerização. Alguns exemplos são o polietileno, poliestireno, polipropileno, poliamidas, etc. Os materiais poliméricos têm uma extensa gama de utilização e estão presentes nas mais variadas indústrias, podendo existir como plásticos, fibras, revestimentos, adesivos, espumas, proteínas e borrachas.

Existem dois mecanismos de polimerização, a reação por adição onde ocorre um crescimento sucessivo de unidades de repetição no final da cadeia, e a polimerização por condensação ou reação gradual onde há uma reação aleatória entre duas moléculas.

Alguns polímeros formados por reação de adição são as olefinas, os vinílicos e os vinilídenos e, por reação gradual as poliamidas, poliésteres e policarbonatos (Fried, 2003).

### 2.2.1 Polimerização por adição

A polimerização por adição consiste na adição sucessiva de moléculas insaturadas, originando um crescimento rápido da cadeia polimérica, em alguns casos em milissegundos. O crescimento é iniciado numa espécie ativa e a reação prossegue em cadeia. Esta compreende três passos: iniciação, propagação e terminação, podendo também ocorrer reações de transferência de cadeia.

A espécie ativa poderá ser um radical livre ou um iniciador iônico, denominando-se por polimerização radicalar ou polimerização aniônica/catiônica respetivamente. A primeira é a mais observada nos monómeros vinílicos, no entanto, quando contêm na sua estrutura grupos dadores/aceitadores de eletrões ligados às ligações duplas carbono-carbono, estes formam iões que facilmente polimerizam com iniciadores catiônicos/aniônicos.

- **Polimerização por adição radicalar**

A espécie reativa é adicionada a um monómero formando-se um novo centro ativo, sendo o seguinte monómero adicionado ao mesmo, e assim sucessivamente. As ligações duplas carbono-carbono e carbono-oxigénio nos aldeídos e cetonas são os grupos funcionais principais nesta reação, sendo que o mesmo não acontece com os grupos carboxílicos devido à sua

estrutura polarizada. Neste processo apenas moléculas com um centro ativo podem continuar a polimerização, caso contrário pode-se considerar que a cadeia polimérica está inativa. No processo de adição radicalar a espécie ativa é um radical livre e compreende quatro tipos de reações elementares:

**Iniciação:** durante esta etapa são utilizados compostos chamados iniciadores ( $I$ ), os quais formam radicais livres por ação de calor, radiação ou reações *redox*. São exemplos de iniciadores os azo-compostos, os peróxidos e hidroperóxidos devido a possuírem ligações frágeis, tipicamente quebradas por ação do calor, ou os persulfatos que produzem radicais livres por transferência de um eletrão, tipicamente utilizados para polimerizações em emulsão uma vez que se dissociam em água (Equação 1). O segundo passo compreende a reação entre o radical iniciador ( $I\cdot$ ) e uma molécula de monómero ( $M$ ) (Equação 2).



**Propagação:** ocorrem reações de propagação, responsáveis pelo crescimento da cadeia polimérica, por adição dos monómeros aos centros ativos formados na etapa de iniciação, formando-se um radical na nova espécie (Equação 3). Desta forma, milhares de monómeros reagem de forma sucessiva e extremamente rápida, até que o radical livre seja desativado.



**Terminação:** a propagação termina quando o radical livre da cadeia polimérica é destruído, devido à reação com outro radical livre ou por transferência do mesmo para outra espécie. A reação pode ocorrer com o iniciador, pela combinação com outro radical polimérico (equação 4) ou por dismutação (equação 5), em que há transferência de um átomo de hidrogénio, havendo formação de uma ligação dupla. No caso da transferência de cadeia, para além de haver desativação de uma cadeia, há geração de um novo radical, ou seja, a concentração de radicais não é alterada (equação 6). Assim, pode até ser adicionada deliberadamente uma molécula para promover este fenómeno (agente de transferência de cadeia), com o objetivo de controlar o peso molecular das várias cadeias. A nova espécie reativa formada pode ser menos reativa que a anterior, chamando-se neste caso retardante ou até levar ao impedimento do crescimento do polímero (inibidor) (Tobita, 2015).



## 2.2.2 Polimerização por condensação

Através da polimerização por condensação ou reação gradual formam-se dois tipos de polímeros, lineares e em rede ou reticulados, formando-se os primeiros através de monómeros bifuncionais e os segundos a partir de monómeros com funcionalidade superior a 2. Em ambos os casos, o tamanho da cadeia polimérica aumenta a um ritmo relativamente lento quando comparado com a polimerização por adição, mesmo a altos níveis de conversão, usualmente horas, e o mecanismo de reação que ocorre na formação do polímero é apenas um, ligando monómeros, oligómeros ou polímeros. Neste tipo de reação é preciso analisar caso a caso, não havendo uma sequência de etapas características para todos os produtos formados.

No caso da polimerização linear, alguns exemplos de reações químicas típicas são: i) a esterificação direta e transesterificação, ou seja, com formação de uma ligação éster, como exemplificado na figura 1; ii) formação de poliamidas, sendo típica a reação direta de um ácido dicarboxílico com uma diamina; e iii) a síntese de poliuretanos. Também se podem formar poliésteres através de uma polimerização não-linear quando se utilizam ácidos carboxílicos insaturados como o anidrido maleico ou anidrido ftálico e poliálcoois como o glicerol. As resinas epoxídicas e de base formaldeído são também exemplos de polímeros que formam redes reticuladas. (Fried, 2003)



Figura 1- Reação de transesterificação na formação de um policarbonato (Adaptado de Fried, 2003).

## 2.3 Processos de polimerização

Os mecanismos da reação de polimerização estão associados às reações químicas que ocorrem para formar um polímero, no entanto, é necessário saber onde ocorrem e como promovê-las. Usualmente os processos de polimerização envolvem como reagentes os monómeros, iniciadores ou catalisadores, solventes e o polímero que está a ser formado. Existem variadas técnicas, dependendo se um sistema é homogêneo ou heterogêneo, ou seja, se todos os reagentes e o próprio polímero que está a ser sintetizado são solúveis entre si ou mutuamente insolúveis. Assim, destacam-se como procedimentos mais conhecidos em meio homogêneo a polimerização em massa e a polimerização em solução e no caso dos sistemas heterogêneos a polimerização em suspensão e a polimerização em emulsão. Tendo em conta o

conteúdo em desenvolvimento na presente dissertação será explorada apenas a polimerização em massa e em emulsão.

### 2.3.1 Polimerização em massa

Numa polimerização em massa, como foi mencionado, o monómero, iniciador e o polímero são solúveis no solvente. Assim, os reagentes são adicionados ao reator, usualmente numa produção em descontínuo onde a temperatura é controlada ao longo do tempo e a reação termina após um período previamente definido ou através da contínua análise do produto formado, até que se atinjam os valores procurados. Estes são contabilizados através de determinados parâmetros, como viscosidade, que por norma sofre um aumento com a formação do polímero ou um indicador de que a reação está completa, como por exemplo o índice de acidez.

Neste processo é crucial a escolha do solvente utilizado, o qual é adicionado no final (diferindo por isso da polimerização em solução), analisando o seu ponto de ebulição e obviamente a sua capacidade de dissolução das matérias-primas e do produto final. O reator utilizado tem de ser capaz de dissipar o calor gerado durante as reações e na escolha do agitador e das bombas utilizadas, há que ter em conta o aumento da viscosidade que irá obrigar a um aumento da agitação e potência ao longo do processo (Tobita, 2015).

### 2.3.2 Polimerização em emulsão

Emulsões são dispersões que contêm dois ou mais componentes insolúveis ou muito pouco solúveis uns nos outros, sendo que um líquido em excesso, usualmente água, representa a fase contínua e neste estará outro líquido disperso, formando a fase dispersa sob a forma de gotículas. No final de uma polimerização por emulsão obtém-se um fluído denominado de “latex”, ou seja, uma dispersão coloidal de partículas de polímeros, em que a sua estabilidade depende de forças de atração, repulsão e forças associadas à energia cinética (Hartmann, 2011). A preparação de uma emulsão envolve reagentes denominados emulsionantes, compostos anfífilos responsáveis por manter a estabilidade da mistura, promovendo a formação de partículas com diâmetros na ordem dos  $10^{-4}$  a  $10^{-6}$  m. É importante referir que por norma o tamanho de partícula não é único, havendo uma distribuição de tamanhos, o que cria um sistema polidispersivo. Os monómeros tipicamente utilizados neste processo são ligeiramente solúveis em água, como por exemplo o estireno, acrilatos, butadieno e o cloreto de vinilo. Podem também utilizar-se outros agentes, como estabilizantes para que se mantenha a estabilidade coloidal da emulsão.

As vantagens deste processo envolvem a baixa viscosidade do produto obtido e a utilização de água, o que permite alta capacidade de controlo de temperatura. Para além disso, há possibilidade de atingir altos pesos moleculares de forma bastante rápida. Tem como

desvantagens a utilização de um componente não necessário à aplicação (emulsionante) e a possibilidade de fenômenos de coalescência, sedimentação ou floculação (Fried, 2003).

- **Emulsionantes e emulsificação**

Para entender este processo de polimerização é necessário entender que emulsionantes existem e como atuam. Há vários fatores que influenciam o sucesso de uma emulsão, entre eles a estabilidade coloidal, isto porque, por princípio, uma dispersão será sempre instável num ponto de vista termodinâmico, sendo que há uma grande probabilidade das gotículas formadas durante o processo de emulsificação coalescerem de um modo irreversível. Assim, é necessário inicialmente procurar como formar uma dispersão que seja estável até que a formação do filme aconteça e a procura do emulsionante certo é crucial neste processo (Aslamazova, 1995).

Existem vários tipos de emulsionantes, iônicos, não-iônicos e anfifílicos, podendo os primeiros ser aniônicos ou catiónicos (menos utilizados) e apresentam uma maior solubilidade em água e solventes orgânicos, enquanto os não-iônicos não se dissociam e mantêm a sua estabilidade em água devido à formação de pontes de hidrogênio. Pode-se optar pela utilização de um tipo de emulsionante ou até misturar dois emulsionantes. A escolha do emulsionante adequado depende das propriedades físicas do sistema e da função que irá ter o produto obtido. No entanto, é sempre aconselhável experimentar vários emulsionantes antes de tomar uma decisão, tendo em conta a sua estrutura química e a sua solubilidade na fase interna e externa. Um parâmetro importante nesta decisão é o balanço hidrofílico/lipofílico (HLB) do emulsionante, que mede a proporção entre a massa molecular de cada parte do composto, compreendendo valores entre os 0 e 20 e permite saber a solubilidade em água e em óleo: de 0 a 9 estamos perante um composto hidrofóbico e solúvel em óleo, de 11 a 20 estamos perante compostos hidrofílicos e o equilíbrio hidrofóbico/hidrofílico corresponde ao valor 10. Outro fator a ter em conta é a concentração micelar crítica (CMC), podendo esta ser obtida para diferentes valores, dependendo do emulsionante utilizado. Acima deste valor há formação de micelas e inicia-se o processo de emulsão (Hartmann, 2011).

O processo de polimerização por emulsão envolve então várias fases, representadas na Figura 2:

a) Numa fase inicial vão-se formar gotículas de monómeros na ordem de 1-10  $\mu\text{m}$ , as quais por vezes estão emulsionadas, pouco solúveis em água, dispersas na fase aquosa, numa mistura denominada de óleo em água (O/A). Ao adicionar o iniciador, como previamente mencionado, este irá formar radicais livres que reagem com os monómeros e formam pequenas partículas de radicais poliméricos na fase dispersa. Entretanto, a maior parte das moléculas de emulsionante arranjam-se de forma espontânea para formar partículas coloidais chamadas micelas com diâmetro na ordem de 5 - 10 nm, entrando no seu interior a partícula radical que

está a ser polimerizada. Note-se que acima da CMC a quantidade de micelas no sistema é bastante superior à quantidade de gotas de monómero, havendo uma maior tensão superficial nestas partículas e aumentando assim a tendência quer dos radicais formados de entrar nas micelas e quer dos monómeros que vão dando continuidade à reação. Assim, no seu interior contém a parte hidrofóbica onde está a ocorrer polimerização e à superfície a parte hidrofílica das mesmas que mantém estabilidade.

b) Numa segunda fase, não há formação de novas partículas, no entanto há uma difusão dos monómeros das gotículas de monómeros para as micelas, havendo crescimento das mesmas.

c) Numa fase terminal o fornecimento de monómeros termina, assim como a sua reação (Tobita, 2015).

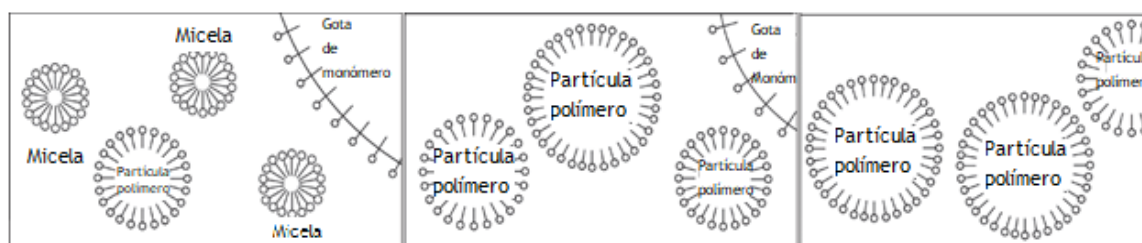


Figura 2 - Evolução do processo de polimerização por emulsão: a) Fase formação de micelas; b) Migração dos monómeros c) Formação da dispersão polimérica (Adaptado de Tobita, 2015).

- **Fenómenos de destabilização numa emulsão**

A estabilidade de uma emulsão está relacionada com a combinação de forças associadas à energia cinética de partículas, forças de atração e de repulsão, sendo que, quando as mesmas estão balanceadas uma dispersão pode manter-se inalterada. No entanto, quando há destabilização do sistema podem ocorrer fenómenos que interferem com a estabilidade da mesma, os quais estão representados na figura 3 (Pilz, 2016).

A sedimentação e o *creaming* são resultado da ação da gravidade, provocando separação de fases, e embora sejam reversíveis podem levar a fenómenos de coagulação, os quais são irreversíveis. Uma forma de evitar este acontecimento é produzir emulsões com baixo tamanho de partícula, uma vez que o movimento browniano pode superar a força gravitacional.

Quando há perda da barreira energética repulsiva que mantém as partículas dispersas no meio ocorre agregação e coagulação, havendo fusão de partículas ou difusão de partículas menores para partículas maiores. Este último fenómeno é conhecido como *Ostwald Ripening* e leva ao aumento do tamanho de partícula. Por último, a floculação ocorre quando não há repulsão suficiente entre as gotas e há formação de um aglomerado de partículas.



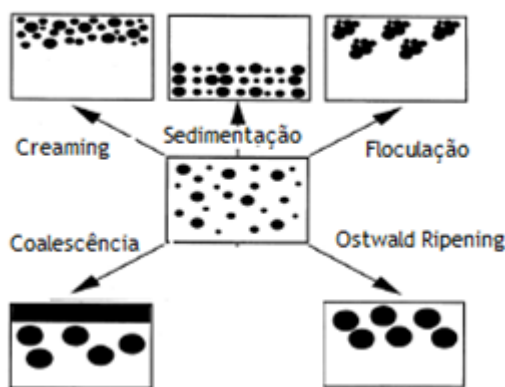


Figura 3- Fenômenos associados à destabilização de uma emulsão (Adaptado de Pilz, 2016).

- **Emulsão por inversão de fase e mini-emulsão**

Alternativamente ao processo mais usual e anteriormente referido, a que se dá o nome de emulsificação direta existem diferentes formas de produzir uma emulsão, com diferentes tamanhos de partícula, sendo exemplo a inversão de fase e a mini-emulsão.

É possível produzir uma emulsão de óleo em água (O/A) ou de água em óleo (A/O), mas no caso de uma inversão de fase há a conversão de uma na outra, ou seja, a fase interna passa a externa e vice-versa, e é acompanhado pela inversão espontânea do arranjo dos emulsionantes na interface água/óleo, como exemplificado na figura 4 (Preziosi et. al, 2013). Isto é uma forma de garantir que o tamanho de partícula formado é pequeno e por norma é utilizado em casos em que os reagentes utilizados são muito hidrofóbicos, e há dificuldade em obter uma emulsão estável. Dependendo do tipo de mudança podemos estar perante uma inversão transacional ou catastrófica, ocorrendo pela variação de parâmetros como características do emulsionante e temperatura no primeiro caso, e pela variação da proporção água-óleo no segundo. No caso transicional a interface óleo-água altera gradualmente, passando por um ponto em que o emulsionante tem afinidade para ambas as fases no momento de inversão, enquanto na inversão de fase catastrófica, a fase que se pretende que seja a contínua é adicionada lentamente à fase que irá ser dispersa (Hartmann, 2011).

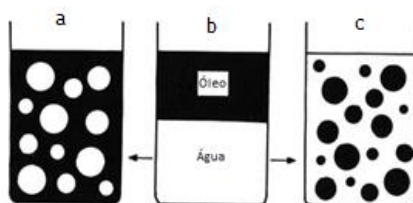


Figura 4 - Inversão de fase: a) emulsão A/O; b) ausência de emulsão; c) emulsão O/A (Adaptado de Tobita, 2015).

As mini-emulsões são emulsões em que se obtêm tamanhos de partículas muito pequenos, normalmente entre os 50 e 500 nm, devido à utilização de sistemas com alto cisalhamento, como sonificador, rotor estator ou homogeneizadores de alta pressão. A vantagem deste tipo de emulsão é que, em vez de haver uma migração das gotículas de monômero para as micelas, as próprias gotículas de monômeros já têm um tamanho suficientemente pequeno e a tensão superficial será favorável à migração dos radicais para as próprias gotículas de monômero, ou seja, o objetivo é que a polimerização ocorra nas mesmas. Para situações em que estamos perante moléculas muito hidrofóbicas é altamente vantajoso (Antonietti e Landfester, 2002). Usualmente compreende uma etapa de destruição e redução das gotículas de monômeros, seguida de uma fase de estabilização, através da utilização de emulsionantes. Pode também ser feito através da redução das gotículas já emulsionadas. Embora possam ocorrer, igualmente, alguns fenómenos de migração dos monômeros para micelas formadas, se o tamanho de partícula for suficientemente baixo, as micelas vão-se dissolver e transportar-se para a interface monômero-água, aumentando a estabilidade coloidal.

Neste tipo de processos um dos fenómenos que ocorre com grande frequência devido ao baixo tamanho de partícula é o de *Ostwald Ripening*, demonstrado na figura 3, em que ocorre difusão de partículas menores para partículas maiores e pode levar à coalescência. A introdução de emulsionantes irá reduzir este problema, no entanto, pode não ser suficiente. Para isso, muitas vezes são adicionados co-tensioativo, normalmente, alcanos de cadeias longas, solúveis nos monômeros e insolúveis em água. O que se espera é que a introdução destes compostos diminua a difusão dos monômeros para gotas maiores, uma vez que os mesmos nunca irão passar pelo mesmo processo devido à sua hidrofobicidade, permitindo a estabilidade das partículas formadas (Wu et. al, 1999).

## 2.4 Resina alquídica

As resinas alquídicas são utilizadas essencialmente para a produção de revestimentos e tintas, constituindo os chamados ligantes e permitindo a formação de filmes que aderem facilmente a uma superfície sólida devido às suas características de adesão. Apresentam também excelentes propriedades de brilho, nivelamento e secagem. É um material muito utilizado na síntese de tintas de base não aquosa, uma vez que apresentam baixos pesos moleculares, permitindo a obtenção de viscosidades trabalháveis através da dissolução em solventes compatíveis.

Relativamente à sua estrutura química, uma resina alquídica é um poliéster modificado com ácidos gordos, tipicamente provenientes de óleos vegetais. Na sua síntese existem reações de condensação entre três tipos de moléculas: poliálcoois, poliácidos e óleos ou ácidos gordos.

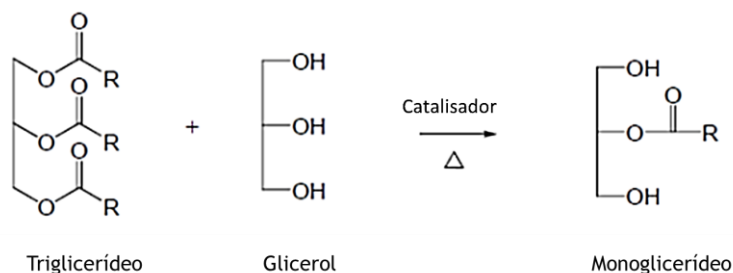
A quantidade adicionada de ácidos gordos ou óleos irá permitir caracterizar a resina em curta, média ou longa, sendo a percentagem da primeira superior a 45 % e de uma resina longa superior a 55 %. Normalmente, no processo de cura dos filmes formados por esta resina ocorrem reações de reticulação entre o oxigénio do ar e as ligações insaturadas dos ácidos gordos, aumentando ao longo do tempo o peso molecular do polímero. Deste modo, o facto de estarmos perante uma resina curta ou longa e o tipo de óleo que se utiliza terá grande influência no processo de cura e permite classificar uma resina em secativa ou não-secativa. No último caso poderá ser necessário a adição de uma segunda resina que permitirá a reticulação entre os dois tipos de moléculas poliméricas para formar filmes com boas características (Hitt, 2012).

Alguns exemplos de polióis utilizados são a glicerina, o pentaeritritol, o trimetilolpropano ou o etilenoglicol. O anidrido ftálico, o ácido isoftálico, o anidrido maleico e o ácido fumárico são exemplos de compostos utilizados como poliácidos. Relativamente aos óleos, os de linhaça, de soja, de girassol, são alguns dos empregues na síntese da resina, e têm na sua composição diferentes ácidos gordos como os ácidos palmítico, oleico ou linoleico, os quais diferem no seu comprimento e insaturação e podem afetar características como flexibilidade, secagem do filme e tendência para o amarelecimento. A seleção dos reagentes utilizados influencia as propriedades da resina e pode afetar os processos utilizados.

#### 2.4.1 Mecanismo de reação

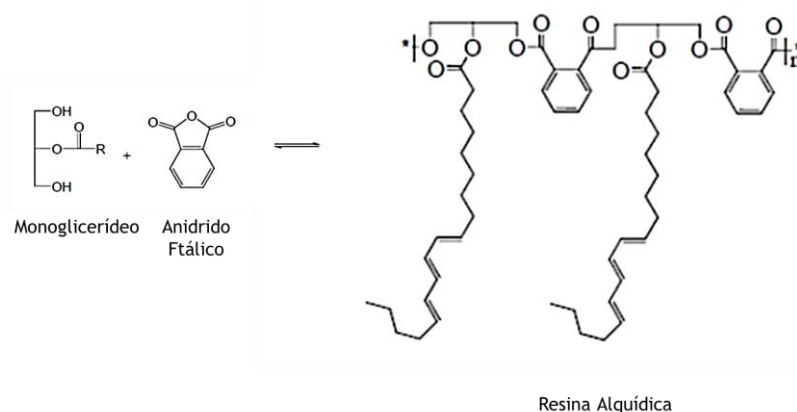
As resinas podem ser sintetizadas a partir dos óleos ou diretamente dos ácidos gordos livres, sendo a primeira opção a mais usual devido a fatores económicos. Assim, para que os óleos vegetais sejam incorporados na resina há uma reação de transesterificação dos mesmos com compostos contendo grupos hidroxilo ou carboxilo, levando a uma reação de alcoólise ou de acidólise, respetivamente. Esta reação permite o aumento da solubilidade e a dispersão das cadeias insaturadas e dos grupos hidroxilo e carboxilo pelo polímero mais tarde formado.

A reação de alcoólise é a mais utilizada (Figura 5). Envolve a reação de um óleo vegetal, ou seja, de um triglicérideo, com um poliól como glicerol ou pentaeritritol, em que o excesso de grupos hidroxilo promove a etapa de transesterificação, formando um monoéster (ou monoglicérideo). Esta reação é normalmente catalisada por bases de Bronsted, como o hidróxido de lítio, óxido de cálcio e carboxilatos de lítio, sendo iniciada muito lentamente a temperaturas abaixo dos 200 °C, mas para obter conversões razoáveis é necessário atingir pelo menos 220 °C.



*Figura 5 - Reação de alcoólise, em que há reação entre um triglicerídeo e glicerol formando um monoglicerídeo (Adaptado de Hattman, 2011).*

De seguida é então adicionado um poliácido, ou um composto que, quando em meio aquoso, hidrolise e forme um ácido, como é o caso do anidrido ftálico representado na figura 6, ocorrendo uma reação de esterificação entre este e o monoglicerídeo formado na etapa de alcoólise, com a formação de água como subproduto.



*Figura 6 - Reação de esterificação com formação da resina alquídica (Adaptado de Hattman, 2011).*

Como o poliácido adicionado também reage com grupos hidroxilo, a adição do poliálcool pode ser feita em duas etapas, ou seja, parte é adicionado na reação de alcoólise e há uma segunda adição quando é adicionado o poliácido.

Assim sendo, em reações em que os ácidos gordos livres são utilizados, esta dá-se numa só etapa (Figura 7), uma das vantagens da utilização deste processo. Também o facto de ser necessária a utilização de glicerol na formulação quando se parte de triglicerídeos torna a escolha do poliál utilizado na formulação mais variado neste procedimento.

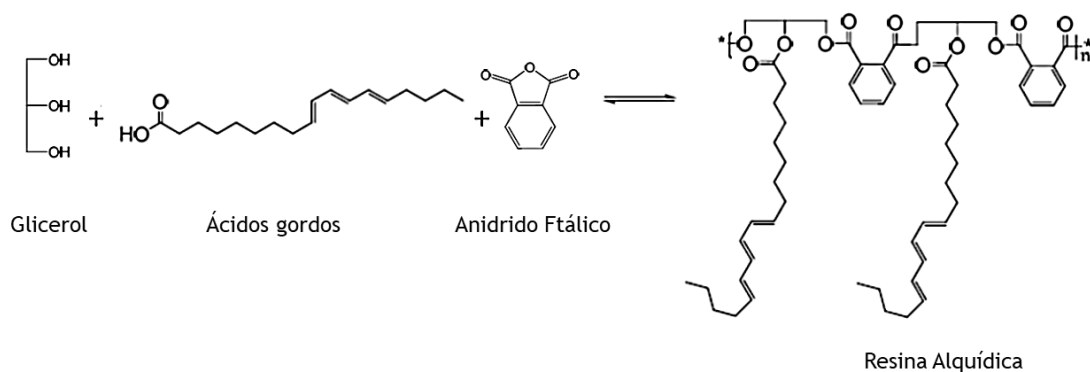


Figura 7 - Síntese de uma resina alquídica numa só etapa (Adaptado de Hattman, 2011).

Durante a reação de esterificação, como já mencionado, forma-se água e é por isso necessário que haja a remoção desta para que a reação prossiga. Para isso utiliza-se um processo relacionado com a formação de um azeótropo: adiciona-se em pequena quantidade um solvente do tipo hidrocarboneto, normalmente xileno ou tolueno, e às altas temperaturas em que ocorre o processo há formação de um azeótropo água/solvente que evapora e após condensação ocorre a sua separação, retomando o solvente ao reator e removendo-se o excesso de água.

Relativamente ao controlo da reação de esterificação, este é feito através do controlo do aumento da viscosidade e da diminuição do índice de acidez. Vão-se retirando amostras do reator e dissolvendo as mesmas no solvente utilizado (por norma na mesma proporção de resina/solvente que vai ser produzida) para posterior análise da viscosidade pelo método de *Gardner-Holdt*. Por outro lado, o índice de acidez é medido por uma titulação utilizando uma solução etanólica de hidróxido de potássio.

Muitas vezes são utilizados modificantes para melhorar as propriedades da resina alquídica, sendo estes introduzidos durante a polimerização da mesma, com o objetivo de haver uma ligação química que permita a incorporação destes compostos na sua estrutura. Alguns exemplos são as resinas maleicas devido à sua cura mais rápida, resinas fenólicas aumentam a sua aderência, dureza e resistência química e monómeros vinílicos e acrílicos, que aumentam a rapidez da secagem ao ar resultando numa excelente resistência química (Hartmann, 2011).

#### 2.4.2 Processo de produção

Alguns dos fatores mais importantes a ter em conta na projeção do sistema de produção é a necessidade de altas temperaturas, uma vez que as temperaturas de reação estão entre os 190 °C e os 270 °C e uma agitação adequada. Esta última tem o objetivo de homogeneizar a mistura e a temperatura do reator, de forma a permitir por exemplo a evaporação da água e a não haver formação de *hot spots*, e, uma vez, que na segunda etapa de esterificação há um aumento da viscosidade, é essencial utilizar a agitação e um agitador

que garante a continuidade da reação. É necessária uma estrutura que permita o retorno do solvente e a remoção da água, por isso é necessário um condensador de refluxo e um condensador de destilação. O vácuo pode ser utilizado para, por exemplo, remoção do solvente e também o fluxo de uma corrente de azoto para garantir uma atmosfera inerte e para auxiliar na remoção de subprodutos. Quando há adição de solventes, estes são adicionados após o arrefecimento do reator para temperaturas entre os 60 - 150 °C. No caso de uma emulsão alquídica, a etapa final de fabricação é emulsificação da resina em água, sendo que este processo é raro uma vez que a resina alquídica é um composto altamente hidrofóbico. Neste caso, processos de emulsão por inversão de fase são muitas vezes utilizados (Hitt, 2012).

## 2.5 Polímeros acrílicos

Apesar de durante muitos anos as resinas alquídicas terem sido as mais utilizadas na indústria de tintas e revestimentos, as resinas acrílicas neste momento são muito procuradas devido à facilidade de produção de emulsões acrílicas, não havendo necessidade de utilização de solventes. São utilizadas em revestimentos arquitetónicos, especialmente no exterior devido à sua durabilidade e também na indústria automóvel.

Os monómeros acrílicos inserem-se na família de monómero vinílicos e esta tem como base acrilatos e metacrilatos. Para além do grupo carboxilato, esses monómeros podem conter outros grupos funcionais como grupos hidroxilo, epóxilo e amino. Estes podem formar homopolímeros ou copolímeros com mais que um monómero, como acontece com o estireno. Para além disso, monómeros auxiliares são muitas vezes incorporados para obter determinadas propriedades, sendo estes incluídos em baixas concentrações, como o ácido acrílico e o ácido metacrílico. Os poliacrilatos podem ser produzidos por vários processos de polimerização, por solução e em massa (apenas utilizado em baixa escala), no entanto a técnica de emulsão é a mais utilizada a nível industrial.

### 2.5.1 Mecanismo de reação

O mecanismo de reação de um polímero acrílico é tipicamente o de adição radicalar, apesar de também poderem sofrer reações de esterificação. No primeiro caso, o processo passa pelas reações elementares de iniciação, propagação e terminação exploradas na secção 2.2.1. Numa fase inicial os iniciadores formam radicais, que vão reagir com um monómero acrílico criando um centro ativo. Os iniciadores podem ser formadores de radicais convencionais como peróxidos ou compostos azo-iniciadores, podendo também a polimerização ser iniciada através de processos fotoquímicos, por radiação gama ou por indução eletroquímica. De seguida ocorrem as reações de propagação responsáveis pelo crescimento da cadeia polimérica até que esta termina quando o radical é destruído. A reação exotérmica ocorre tipicamente a temperaturas que rondam entre os 50 e os 85 °C, temperatura que permite a formação de

radicais na fase de iniciação, sendo que o calor formado deve ser controlado e removido. Na figura 8 está exemplificada a reação de polimerização por adição de metacrilato de metilo, utilizando persulfato de potássio (KPS) como iniciador, produzindo o poli(metacrilato de metilo) (PMMA).

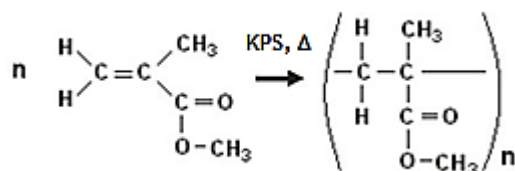


Figura 8 - Reação de polimerização de metacrilato de metilo (MMA) produzindo o poli(metacrilato de metilo) (PMMA) (Adaptado de Fried, 2003).

### 2.5.2 Emulsão acrílica

Como já mencionado, a polimerização por emulsão é o processo industrial mais importante na produção de poliácridatos e dos seus copolímeros. É possível obter polímeros com altas massas moleculares, de forma bastante rápida, sendo o tempo de polimerização reduzido e o calor produzido facilmente libertado pela fase aquosa, uma vez que há formação de misturas pouco viscosas. Normalmente o conteúdo em sólidos vai até 60 % em peso.

Os materiais mais importantes neste processo são água, monómeros (principais e auxiliares), emulsionantes e iniciadores. Como já mencionado, a estabilidade de uma emulsão pode ser facilmente comprometida, pelo que a utilização de água descalcificada é importante de forma a não afetar a mesma. Os emulsionantes utilizados são por norma aniônicos ou não-iónicos, sendo os catiónicos pouco empregues. Muitas vezes são também utilizadas misturas de emulsionantes com diferentes estruturas químicas. O tamanho de partícula destas dispersões pode ir dos 50 aos 1000 nm, sendo a escolha do emulsionante e a sua quantidade um fator determinante, como já discutido. Adicionalmente, pode também utilizar-se protetores coloidais que ajudam a estabilizar as emulsões como derivados da celulose ou álcoois polivinílicos (Penzel, 2012).

A proporção de iniciadores é de cerca de 0,2 a 0,5 % em peso relativamente à quantidade de monómeros na formulação. Note-se que se houver utilização de sistemas *redox* na iniciação, esta pode ocorrer abaixo de 50 °C. A concentração de iniciadores pode influenciar na estabilidade da dispersão, positivamente, conferindo maior estabilidade ou negativamente e uma alta concentração dos mesmos pode também reduzir a massa molecular do produto obtido. A polimerização ocorre num pH entre 2 e 7, sendo que etapas de neutralização finais são comuns neste processo, uma vez que conferem maior estabilidade à emulsão (Penzel, 2012).

As emulsões poliméricas podem ocorrer em *batch* ou *semi-batch*, sendo que neste último a pré-emulsão ou a mistura de monómeros é alimentada em contínuo ao reator. Um esquema do mesmo é visível na figura 9. Tal como no caso das resinas alquídicas, muitas vezes é aplicada uma corrente de azoto, uma vez que o oxigénio pode inibir a reação de polimerização. Na preparação da pré-emulsão a água e os emulsionantes são colocados sob agitação, seguindo-se a adição de monómeros acrílicos, proporcionando uma mistura física (Penzel, 2012).

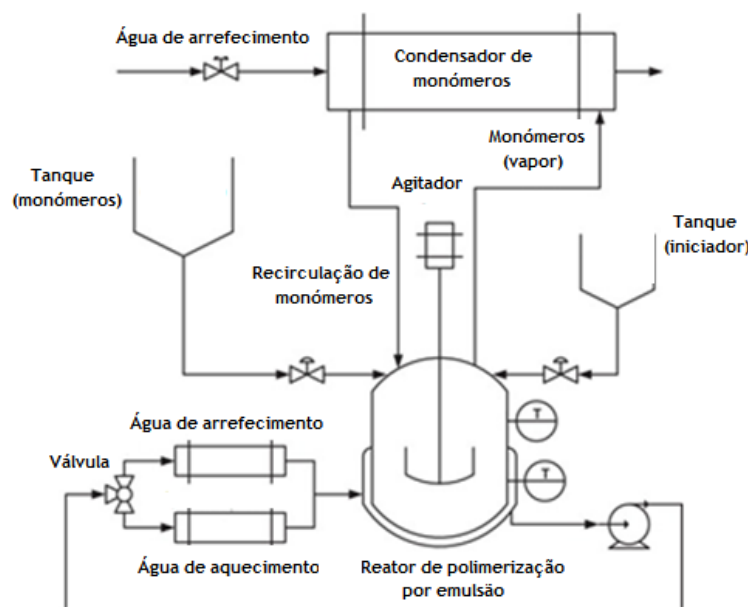


Figura 9 - Esquema do processo de polimerização em emulsão (Adaptado de Penzel, 2012).

Em *semi-batch*, os reatores contêm uma camisa de água, a qual é aquecida até à temperatura de reação. A primeira etapa é a adição de cerca de 5 a 10 % de pré-emulsão e da solução de iniciador ao reator. No caso da adição da mistura de monómeros não emulsionados ao reator, água e emulsionantes são primeiramente adicionados ao mesmo, sendo este processo alternativo quando há formação de uma pré-emulsão. É nesta altura que o número de partículas e o seu tamanho é definido, havendo formação das primeiras micelas polimerizadas, numa etapa que dura 15 a 30 minutos. De seguida, inicia-se a etapa de adição contínua da restante emulsão de monómeros e solução de iniciador durante duas a três horas. O ajuste de determinados parâmetros como temperatura, pH, tempo de adição dos monómeros, pode levar a diferentes propriedades no produto final (Penzel, 2012).

## 2.6 Polímeros híbridos acrílico/alquídico

Nos dias de hoje há uma constante procura em reduzir a emissão de compostos voláteis utilizados na produção de tintas e materiais de revestimentos, o que levou à introdução de normas legislativas que obrigam os produtores industriais a reduzir a utilização de matérias-



primas como solventes orgânicos e a tornarem os seus produtos mais amigos do ambiente. Assim, como anteriormente mencionado, tem-se vindo a verificar uma redução na produção de tintas de base solvente e, contrariamente, um investimento nas tintas de base aquosa. Uma das formas de atingir este objetivo é a através da síntese de emulsões aquosas, embora em alguns casos ainda se utilize uma pequena quantidade de solventes orgânicos. Para além da redução dos compostos voláteis a produção de tintas de base aquosa leva à diminuição de odores, diminuem a flamabilidade e facilitam a limpeza com água.

Um método que tem vindo a ser estudado nos últimos anos é a síntese de polímeros híbridos, ou seja, que contêm numa mesma partícula dois tipos de polímeros, normalmente incompatíveis e ligados por ligações covalentes (Badin, 2015). A combinação de resinas acrílicas e alquídicas tem sido aplicada com o objetivo de obter produtos com as vantagens de ambos os materiais, por exemplo, mantendo o brilho e a capacidade de reticulação durante o processo de cura numa resina alquídica, com o baixo amarelecimento das acrílicas e também para que, introduzindo dois materiais com diferentes processos de produção, se possa combater as dificuldades na síntese de emulsões alquídicas.

A simples adição direta da resina alquídica à emulsão acrílica previamente formada proporcionando uma mistura física permitiu obter híbridos estáveis formando-se uma emulsão de óleo em água (O/A), sendo que foi conseguido emulsificar a resina alquídica adicionada, no entanto, as partículas formadas apresentavam um tamanho consideravelmente maior, na ordem das unidades de micron, relativamente às partículas da dispersão acrílica (usualmente nas décimas de micron) (Jowkar-Deriss e Karlsson, 2004).

No caso anterior não houve reação química, mas nos estudos seguintes o objetivo dos autores foi promover a reação química entre a resina alquídica previamente formada e monómeros acrílicos. Existem diferentes formas de obter um híbrido acrílico/alquídico estável, sendo que o processo de emulsão é um dos mais utilizados. Para além do processo de emulsão convencional, o método de mini-emulsão e de inversão de fase são também utilizados. Relativamente ao mecanismo reacional que poderá permitir a polimerização dos compostos há duas hipóteses mais recorrentes: a adição radicalar pelas ligações insaturadas dos ácidos gordos presentes na resina alquídica, demonstrado na figura 10, ou reações de esterificação entre os dois compostos (Secção 2.6.3).

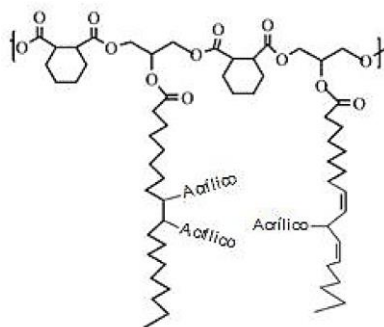


Figura 10 - Esquema da estrutura de um híbrido acrílico/alquídico (Badin, 2015).

### 2.6.1 Polimerização por emulsão convencional

Em 2011, Athawale e Nimbalkar desenvolveram um estudo em que o processo por emulsão convencional foi utilizado, ou seja, sem formação de mini-emulsão ou processos de inversão de fase. Uma resina alquídica com 70 % de sólidos foi sintetizada, utilizando xileno como solvente. O processo utilizado nesta etapa foi muito semelhante ao discutido na secção 2.4.2 relativa ao processo de fabrico deste material. A produção do híbrido envolveu duas etapas, a preparação de uma pré-emulsão em que houve adição dos monómeros acrílicos, estireno e da resina alquídica e de seguida a etapa de polimerização, num processo *semi-batch* com água como meio dispersante. Este é um processo com grande interesse industrial uma vez que utiliza processos convencionais. No entanto, há ainda a impregnação de xileno na sua formulação, não atingindo na totalidade o objetivo de um produto sem compostos orgânicos não-voláteis (Athawale e Nimbalkar, 2011).

Relativamente à estabilidade da emulsão o produto com melhores resultados exibiu uma duração de mais de 8 meses e continha uma proporção de alquídicos: acrílicos de 1:1 em sólidos. Em todos os casos estudados o tamanho de partícula encontrou-se entre 157 nm e 257 nm, aumentando o mesmo com o incremento de resina alquídica. Através de análise de Espectrofotometria de Infravermelho os autores conseguiram provar a reação entre as duas famílias de polímeros pelas ligações insaturadas dos ácidos gordos, não se tendo comprovado reações de esterificação do HEMA.

A desvantagem da utilização deste tipo de processo é a dificuldade de conseguir uma emulsão com uma microestrutura homogénea, havendo uma maior polidispersividade nos produtos obtidos, o que pode levar à separação das ligações formadas entre os dois materiais e diminuição do tempo de estabilidade. Segundo Athawale e Nimbalkar (2011), o aumento do tamanho de partícula inerente à adição da resina alquídica estará provavelmente relacionado com o facto de, durante o processo de polimerização, haver uma deslocação dos radicais livres para as ligações insaturadas dos ácidos gordos, formando radicais pouco ativos. Para além disso, este fenómeno leva ao aumento da concentração de monómeros acrílicos livres, ou seja, há

uma inibição do processo de polimerização radicalar dos acrilatos devido à introdução da resina alquídica, muitas vezes chegando a conversões que não são aceitáveis a uma escala industrial. Para evitar tal problema poderá adicionar-se uma fase de pós-polimerização, em que iniciadores são adicionados no final da reação (Goikoetxea et. al, 2009).

Shoaf e Stockl (2003) no desenvolvimento de um dos seus estudos, utilizou também o procedimento convencional de polimerização por emulsão, no entanto, o resíduo de filtração foi demasiado elevado, sendo tal acontecimento justificado pelo facto dos monómeros migrarem para as micelas e a concentração de resina alquídica nas partículas formadas na pré-emulsão ser tão alta que levaram a ocorrência de precipitação.

### 2.6.2 Polimerização por mini-emulsão

Uma forma de ultrapassar o problema da dispersividade no tamanho das partículas é a introdução do processo de mini-emulsão, em que há diminuição do tamanho das partículas. Para além disso, como mencionado na secção 2.3.2, espera-se que a polimerização ocorra nas partículas previamente formadas pela utilização de equipamentos de alta agitação ou de ultrassons, as quais apresentam tamanhos já muito reduzidos, levando à deslocação dos radicais para as mesmas e evitando a migração das partículas de polímero de gotas maiores para as micelas, o que no caso de moléculas altamente hidrofóbicas, como na resina alquídica, é um processo muito complicado (Wu et al., 1999).

Neste sentido, inúmeros estudos em que se produzem mini-emulsões têm sido publicados, com o objetivo de obter híbridos estáveis. De uma forma geral, o procedimento envolve a formação de uma pré-emulsão contendo monómeros e resina alquídica. O objetivo é que esta emulsão, depois de homogeneizada, seja submetida a fortes agitações através de equipamentos como *ultraturrax* ou de ultrassons. Depois de concluída esta fase há uma adição contínua ou em *batch* da pré-emulsão e do iniciador, usualmente persulfatos ou iniciadores orgânicos como peróxido de benzoílo (*BPO*), a um reator a uma temperatura de cerca de 80 °C. Pode haver também uma fase de pós-polimerização, adição de co-tensioativos e a neutralização através da adição de soluções básicas (Wu et al, 1999; Murillo e López, 2016).

Wu et al. (1999) estudaram a síntese de diferentes mini-emulsões em que se utilizam ultrassons para proceder à destruição das partículas. Segundo os autores, a causa primária na falta de estabilidade de emulsões com tamanhos de partícula muito reduzidos estará na ocorrência de fenómenos de *Ostwald Ripening*, em que ocorre coalescência de partículas e difusão de partículas menores para partículas maiores, sendo que a introdução de tensioativos será a forma de evitar o mesmo. Também a formação de diferentes partículas de polímero pode influenciar na estabilidade, ou seja, partículas que contêm apenas resina alquídica ou polímeros acrílicos e outras com polímeros acrílico-alquídicos. Isto porque durante o processo, mesmo

numa mini-emulsão, pode ocorrer migração dos monómeros para micelas formadas pela utilização dos emulsionantes, formando partículas de polímero acrílicos, o que não ocorre com a resina alquídica pelos fatores já evidenciados.

Como já mencionado a adição de co-tensioativos, solúveis em gotas de monómeros, mas completamente insolúveis em água, é também utilizada neste tipo de processos para aumentar o tempo de estabilidade das partículas formadas. Estes últimos são geralmente alcanos ou metacrilatos de longas cadeias e agentes de transferência de cadeia. Ora, a resina alquídica é formada por poliálcoois, poliácidos e cadeias longas de ácidos gordos podendo proporcionar exatamente o mesmo efeito, ou seja, esta foi adicionada não só como reagente, mas também como corsufactante. Na sua investigação, Wu et. al (1999), conseguiram obter híbridos estáveis por mais de 7 dias quando a quantidade de resina alquídica era superior a 20 %, obtendo emulsões instáveis quando inferior, o que demonstra a sua função como co-tensioativo, influenciando a estabilidade como previsto. No entanto, analisando a resina alquídica apenas como tensioativo, esta não tem o comportamento ideal uma vez que quando utilizado hexadecano numa quantidade muito inferior, foram verificados os mesmos resultados.

Também foi verificado que a quantidade de óleo tem influência no tamanho de partícula, uma vez que quando utilizadas resinas com maior teor de óleo na sua formulação, se obtêm tamanhos de partícula ligeiramente inferiores, provavelmente pelo efeito da resina como co-tensioativo ser maior. Relativamente à conversão, foi concluído que a adição de iniciadores orgânicos não teve uma grande influência e mais uma vez, o impacto negativo da adição da resina alquídica foi verificado. De acordo com os estudos feitos utilizando espectroscopia por RMN, cerca de 80 % das ligações duplas não reagiram, sendo que ficam disponíveis para reações de *cross-linking* durante o processo de cura. No entanto, conseguiram-se verificar reações entre os acrilatos e as duplas ligações dos ácidos gordos, especialmente quando próximas de grupos ácidos, os quais devido à sua capacidade de atrair eletrões, enfraquecem as ligações duplas e aumentam a reatividade das ligações (Wu et al., 1999).

Neste sentido, em 2016, Murillo e Lopes investigaram a síntese de um híbrido (HBRAA) através de polimerização por mini-emulsão (Figura 11), mas utilizando uma resina alquídica altamente ramificada, que designaram de HBR.

Verificaram que a conversão foi bastante superior, entre 95 e 99 %, quando comparada aos 80 % obtidos noutros estudos, com utilização de resinas menos ramificadas. Isto dever-se-á à limitação na conversão provocada pela abstração do hidrogénio alílico que produz os tais fenómenos de transferência de cadeia. Na síntese deste híbrido a reatividade das reações duplas é maior devido à resina ser ramificada. A utilização de dois tipos de iniciadores também parece aumentar o sucesso do projeto neste caso. Concluíram que apesar de comprometer

ligeiramente a conversão, o aumento da resina alquídica relativamente aos monómeros acrílicos aumenta a grafitação destes.

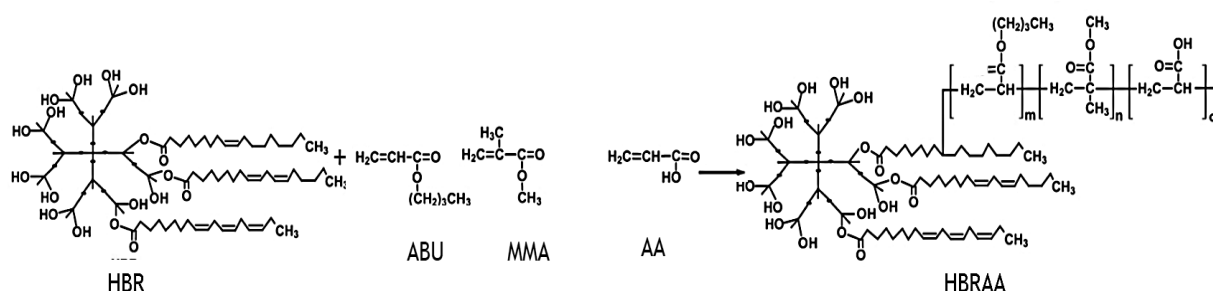


Figura 11 - Síntese do híbrido HBRAA (Adaptado de Murillo e López, 2016).

### 2.6.3 Processo de “auto-emulsificação”

Segundo Elrebii e Boufi uma forma de produzir um híbrido estável é a incorporação de grupos hidrofílicos ionizáveis na estrutura do híbrido acrílico/alquídico, de forma que o processo de emulsificação seja possível pela neutralização dos grupos iónicos. Assim foi criado um copolímero acrílico com excesso de grupos carboxílicos, através da reação de monómeros acrílicos com óleo de soja e posteriormente foi feita a reação com a resina alquídica. Esta reação é feita a 180 °C de forma a promover reações de condensação entre os dois polímeros, não havendo adição de iniciador. Por último utiliza a emulsificação por inversão de fase, ou seja, após a reação, a mistura é arrefecida a 120 °C, sendo adicionada lentamente uma solução aquosa alcalina (por exemplo de amónia) na proporção de 1 mol por equivalente de grupo carboxílico, até que emulsão de água em óleo (A/O) se transforme numa emulsão de óleo em água (O/A). O esquema da formação do híbrido está presente na Figura 12. Para garantir a total emulsificação, esta é ainda homogeneizada através da utilização de um *ultraturrax*. A utilização de compostos anidridos na resina acrílica neste processo parece ser especialmente relevante, uma vez que estes são mais reativos e permitem uma conversão maior, sendo também importante o composto utilizado como neutralizante. Conseguiram-se obter emulsões estáveis por, pelo menos, duas semanas. (Elrebii e Boufi, 2014)

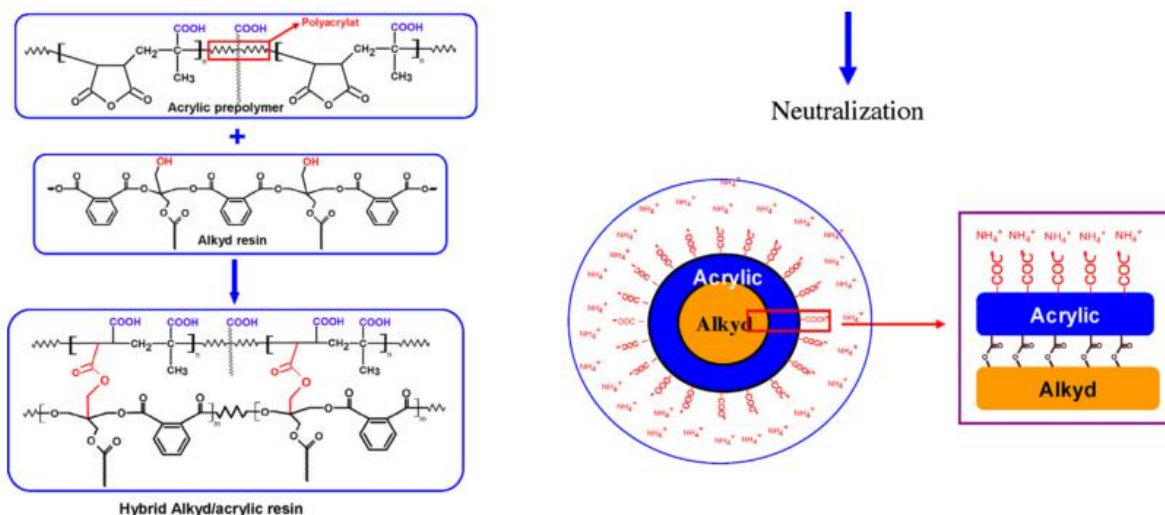


Figura 12- Esquema de formação do híbrido de acordo com Elrebii e Boufi (2014).

#### 2.6.4 Filmes e tintas sintetizadas a partir de híbridos

Em alguns dos casos apresentados em que houve formação de filme, verificou-se em geral que, comparando com a resina alquídica, os híbridos apresentaram melhores características de adesão, flexibilidade e menor tempo de secagem, para além de resistência química e dureza. No entanto, a resina alquídica apresentou maior brilho.

No seu estudo, Shoaf e Stockl (2003) sintetizou tintas a partir de polímeros híbridos acrílico/alquídicos, a partir do processo de mini-emulsão. Foram obtidas tintas com boas características e analisou-se o processo de cura das mesmas. Concluiu-se que se conseguem obter bons filmes, atingindo bons níveis de cura em períodos relativamente curtos. Foram analisadas diferentes formulações, sendo que a introdução de monómeros como metacrilato de acetoacetoxietilo (AAEM, Figura 13) permitiu melhorar o processo de cura oxidativa devido à sua estrutura química.

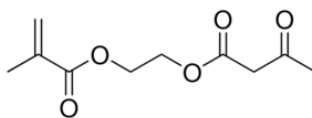


Figura 13 - Estrutura química metacrilato de acetoacetoxietilo (AAEM).

## 3 Materiais e Métodos

### 3.1 Materiais

Os reagentes utilizados foram facultados pela Resiquímica - Resinas Químicas, S.A. (Anexo 1, Tabelas A1.1, A1.2 e A1.3): resina alquídica (RAL), metacrilato de metilo (MMA), acrilato de butilo (ABU), ácido acrílico (AA), metacrilato de hidroxietilo (HEMA), estireno (St), persulfato de sódio (NaPS), emulsionantes aniônicos (Rewopol SBFA, Marlon A375 e Emulsogen EPA 073) e não-iônico (Emulsogen EPN 287). Também se utilizou Amônia a 25 % (Emsure).

A resina alquídica utilizada apresenta na sua constituição ácidos gordos de *tall-oil*, encontrando-se informação detalhada sobre a sua composição no Anexo 2 (Tabelas A.2.1, A.2.2.e A.2.3), bem como a comparação com a resina alquídica utilizada por em Athawale e Nimbalkar (2011) (Tabela A2.4). O emulsionante não-iônico (Emulsogen EPN) utilizado apresenta um valor de HLB de 17,8, ou seja, com uma componente bastante hidrofílica e os emulsionantes Rewopol SBFA e Marlon A375 foram utilizados numa mistura 10:90 respetivamente (% m/m).

### 3.2 Métodos

#### 3.2.1 Síntese do híbrido

Além da resina alquídica (RAL), foram utilizadas, na síntese dos híbridos, duas diferentes formulações acrílicas distintas: uma estireno-acrílica (EA, baseada em Athawale e Nimbalkar, 2011) e outra acrílica pura (AP, composição baseada em Barbosa et al., 2012), estando as composições mencionadas na Tabela 1. No caso da formulação baseada em Athawale e Nimbalkar, a solução de iniciador apresenta uma concentração de 5 % e no segundo caso 6,5 %. As condições de operação estão resumidas na Tabela 2. Embora, a composição de EA seja estireno-acrílica, ao longo do trabalho irá referir-se aos monómeros apenas como acrílicos (AC), de forma a facilitar a terminologia.

Tabela 1 - Composição da Resina ou Estireno-Acrílica (EA) ou Acrílica Pura (AP).

Reagentes	Composição (% m/m)	
	EA	AP
St	44,0	---
MMA	---	47,6
ABU	44,0	47,6
AA	4,0	4,8
HEMA	8,0	---
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

- **Etapa de pré-emulsão e mini-emulsão:** a pré-emulsão foi preparada de acordo com o seguinte procedimento: metade da água e 2/3 dos emulsionantes foram misturados com agitação magnética constante de 300 rpm, seguida da adição dos monómeros auxiliares (AC e HEMA), dos monómeros principais (ABU e St ou MMA) e da resina alquídica, a qual foi adicionada lentamente. A mistura foi mantida sob agitação durante 30 minutos.

Nos casos em que foi preparada uma mini-emulsão, a mistura esteve sob agitação magnética durante 20 minutos. De seguida um equipamento de alto cisalhamento, neste caso um rotor estator *ultraturrax* IKA T18 foi utilizado durante 20 min a 10 000 rpm (Figura A3.1, Anexo 3).

- **Etapa de Polimerização:** As resinas foram sintetizadas por adição radicalar e a composição das resinas encontra-se na Tabela 2. Foi utilizado um reator de 500 mL encamisado, equipado com condensador de refluxo, um termopar e um agitador mecânico (Figura 14). No processo de polimerização por emulsão convencional a pré-emulsão foi mantida em agitação magnética ao longo de todo o processo de adição contínua.

Numa primeira fase a restante água e emulsionantes foram adicionados ao reator sob agitação mecânica e a mistura foi aquecida a 82 °C. Depois foi adicionada a “semente”, ou seja, 5 % da pré-emulsão foi adicionada ao reator, seguindo-se 5 % da solução de iniciador e a agitação mantida por 10 minutos. De seguida iniciou-se a adição simultânea e contínua da pré-emulsão, através de uma bomba peristáltica (a funcionar a 3 rpm), e da solução de iniciador colocada na ampola. A adição foi feita durante cerca de duas horas para a pré-emulsão e duas horas e um quarto para a solução de iniciador. Após adicionados todos os reagentes, a emulsão permaneceu uma hora em agitação a 85 °C, de forma a garantir a total polimerização. Após arrefecer até à temperatura ambiente, o produto final foi neutralizado com uma solução de amónia a 25 %. Esta foi adicionada gota a gota, à emulsão sob agitação magnética e à temperatura ambiente, até o medidor pH entre 7-8 (pH Crison Basic 20).



Figura 14 - Instalação utilizada durante o processo de polimerização.



Tabela 2 - Composição das formulações dos Híbridos acrílico/alquídicos sintetizados.

Composição	Formulações de Híbridos acrílico/ alquídicos										
	HC01	HC02	HC03	HC04	HC05	HMN01	HMN02	HMN03	HMN04	HMN05	EA01
Proporção RAL:AC	1:1	1:2	1:5	1:9	1:9	1:9	1:9	1:9	1:9	1:5	---
Composição dos monómeros <sup>(i)</sup>	EA	EA	EA	EA	EA	EA	EA	EA	AP	EA	EA
Água na formulação (%)	40,7	47,3	52,4	54,0	54,8	54,0	55,2	54,8	54,4	52,4	57,3
Água na formulação (g)	203,3	236,3	261,9	270,1	274,2	270,1	275,8	274,2	107,8	265,8	286,3
Água na PE (g)	46,6	54,2	60,1	62,3	62,3	62,3	62,3	62,3	53,9	60,1	64,4
Água no reator (g)	44,7	52,1	57,8	59,8	63,9	59,8	65,5	63,9	43,9	61,7	66,1
Água na solução de iniciador (g)	112,0	130,0	140,0	148,0	148,0	148,0	148,0	148,0	10,0	144,0	156,0
Emulsionantes na formulação (%)	2,2	2,6	2,9	3,0	2,2	3,0	1,8	2,2	3,9	2,1	2,2
Emulsionantes na formulação (g)	11,2	13,0	14,4	14,9	10,8	14,9	9,1	10,8	7,8	10,4	11,2
Emulsionante na PE <sup>(ii)</sup>	EPA	EPA	EPA	EPA	M/R	EPA	EPN	M/R	M/R	M/R	M/R
Emulsionante na PE (g)	7,5	8,7	9,6	10,0	5,5	10,0	3,8	5,5	3,9	5,3	5,7
Emulsionante no reator <sup>(ii)</sup>	EPA	EPA	EPA	EPA	M/R	EPA	M/R	M/R	M/R	M/R	M/R
Emulsionante no reator (g)	3,7	4,3	4,8	4,9	5,3	4,9	5,3	5,3	3,9	5,1	5,5
Iniciador na formulação (%)	1,1	1,3	1,4	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	0,4	1,4	1,6
Iniciador na formulação (g)	5,6	6,5	7,2	7,4	7,4	7,4	7,4	7,4	0,7	7,2	7,8
(RAL + AC) na formulação (%)	56	48,8	43,3	41,4	41,5	41,4	41,5	41,5	41,5	52,4	38,9
(RAL + AC) na formulação (g)	280,0	244,1	216,5	207,6	207,6	207,6	207,6	207,6	82,1	216,5	194,4
Quantidade de RAL (g)	140,0	81,4	36,1	21,5	21,5	21,5	21,5	21,5	8,5	36,1	0
Quantidade de AC (g)	140,0	162,7	180,4	186,1	186,1	186,1	186,1	186,1	73,6	180,4	194,4
Total (g)	500,1	499,9	500,0	500,0	500,0	500,0	499,9	500,0	198,4	499,9	499,9

(i) A composição de monómeros acrílicos EA e AP (AC) refere-se à tabela 1 da secção 3.1.1

(ii) EPA refere-se a Emulsogen EPA 073, EPN a Emulsogen EPN 287 e M/R à mistura de Marlon A375 e Rewopol SBFA

### 3.2.2 Análise e caracterização do híbrido acrílico/alquídico

- **Resíduo de filtração:** a presença de resíduo foi analisada após filtração do produto final com um filtro de 160  $\mu\text{m}$ .

- **Teor de sólidos (TS):** define a quantidade de matéria sólida contida na totalidade da dispersão formada, estando incluído neste cálculo os monómeros acrílicos (AC), resina alquídica (RAL), iniciador (NaPS) e emulsionantes (tendo em conta a concentração dos mesmos). Assim, o cálculo do TS teórico ( $TS_t$ , %) é descrito na equação 7.

$$TS_t = \frac{(AC+RAL+NaPS+Emulsionantes \times \text{concentração}) (g)}{\text{Massa total do híbrido} (g)} \times 100 \quad (\text{Equação 7})$$

O teor de sólidos experimental das resinas ( $TS_{exp}$ , %) foi determinado através da evaporação dos compostos voláteis das amostras. A amostra foi previamente pesada em cápsulas de alumínio e colocada na estufa a 125 ° C durante 1 hora (Equação 8). Os resultados apresentados são a média de pelo menos 3 determinações.

$$TS_{exp} = \frac{\text{massa de amostra após secagem a } 125 \text{ } ^\circ\text{C} (g)}{\text{massa de amostra antes secagem a } 125 \text{ } ^\circ\text{C} (g)} \times 100 \quad (\text{Equação 8})$$

- **Tamanho médio de partícula (TMP):** para fazer a determinação da distribuição do tamanho de partícula utilizou-se o equipamento Coulter (Beckman, modelo LS 230). A emulsão ou pré-emulsão foi dispersa em água destilada. A leitura foi efetuada quando se atingiu um valor de PIDS (Polarization Intensity Differential Scattering) entre 45 e 55 % e obscuração entre 1 e 3 %. Antes e depois da análise foi efetuada uma limpeza do sistema com água.

- **Filme:** filmes de resina com 200 nm de espessura foram aplicados em placas de vidro e secos durante 24 horas à temperatura ambiente. Analisou-se o aspeto, caracterizando-o em transparente ou baço e a superfície, lisa ou rugosa.

- **Espectroscopia de Infravermelho (IV):** os espectros de Infravermelho foram obtidos utilizando um espectrofotómetro FTIR Vertex 70 (BRUKER), equipado com um detetor DLaTGS de alta sensibilidade para o modo de ATR. A célula de ATR é composta por um cristal de diamante de reflexão única (modelo A225/Q PLATINUM ATR). A resolução foi 4  $\text{cm}^{-1}$  e foram efetuados 64 scans. As amostras foram previamente secas em estufa a 125 °C ou liofilizadas.

- **Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN):** os espectros de RMN foram obtidos num espectrómetro Bruker Avance-400 III com uma frequência de 600 MHz para o núcleo de  $^1\text{H}$ . Os desvios químicos são apresentados em partes por milhão (ppm). As resinas foram previamente liofilizadas e posteriormente dissolvidas em clorofórmio deuterado juntamente com um padrão interno (sal de sódio do ácido trimetilsililpropanóico, TMS). As amostras foram analisadas a 25 °C.

## 4 Resultados e Discussão

O objetivo da presente dissertação foi a obtenção de um polímero híbrido acrílico/alquídico estável, em que se conseguisse garantir a reação de polimerização entre uma resina alquídica previamente sintetizada e monómeros acrílicos, com utilização do mínimo possível de solventes orgânicos. Tendo em conta o trabalho de literatura realizado e explorado na secção de Contexto de Arte, numa fase inicial optou-se por desenvolver o trabalho com base nas condições apresentadas por Athawale e Nimbalkar (2011), em que foi aplicado o processo de emulsão convencional. Isto porque a nível industrial, a introdução de processos de emulsão por inversão de fase e mini-emulsão apresentam desvantagens e não são praticados na empresa envolvida no projeto. No entanto, como se irá verificar, no seguimento dos resultados obtidos a introdução do processo de mini-emulsão acabou por ser realizada, fazendo-se o estudo da importância da mesma, havendo alteração do emulsionante utilizado em três diferentes ensaios. Por último, diferentes características de uma das formulações que apresentou melhores resultados foram estudadas com mais pormenor, variando-se diferentes parâmetros.

A nível reacional, aquilo que se espera é a reação de polimerização entre os monómeros acrílicos entre si e com as ligações insaturadas CH=CH dos ácidos gordos presentes na resina alquídica, por adição radicalar. Um esquema da reação geral com obtenção do híbrido foi representado na Figura 15, em que se deu como exemplo a reação que se espera obter do ABU e do St, com um esboço hipotético da resina utilizada (RAL) resultante da condensação do anidrido trimelítico, pentaeritritol e ácidos gordos.

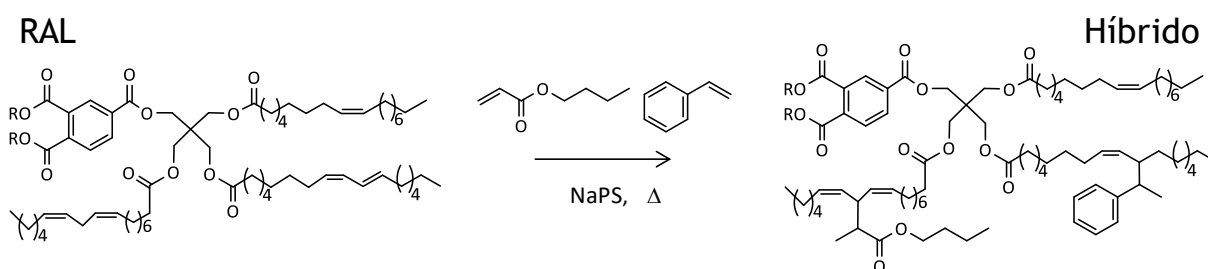


Figura 15 - Esquema da reação global envolvida na síntese do híbrido.

A resina alquídica utilizada foi diferente daquela descrita no artigo (Anexo 2, Tabela A2.1). O emulsionante foi também alterado, trocando-se a utilização de Calfax DB45 por Emulsogen EPA 073. O motivo para esta troca foi o facto de o último ser aquele usualmente empregue na síntese de emulsões acrílicas na empresa e também porque numa primeira tentativa de trabalho experimental não se conseguiram obter pré-emulsões estáveis que permitissem a continuidade do trabalho, sendo ultrapassado o problema com a troca de emulsionante.

#### 4.1 Síntese de híbridos com diferentes proporções de resina alquídica

Numa primeira fase, foram produzidas quatro emulsões com diferentes proporções de resina alquídica (RAL) e monómeros acrílicos (AC), partindo-se de uma proporção 1:1 (HC01) dos mesmos e reduzindo até uma proporção de 1:9, ou seja, com a contribuição da RAL para 10 % no teor de sólidos do híbrido (HC04).

Nesta etapa o processo de emulsão convencional foi aplicado, ou seja, sem utilização de equipamentos de alto cisalhamento. O emulsionante utilizado foi o mesmo para os quatro ensaios (Emulsogen EPA 073). Em todos os casos formou-se uma emulsão com uma cor amarelada, estando os resultados obtidos descritos na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultados obtidos por polimerização convencional para diferentes proporções de RAL:AC.

	Formulações de Híbridos acrílico/ alquídicos			
	HC01	HC02	HC03	HC04
<b>Características do ensaio</b>				
Proporção RAL:AC	1:1	1:2	1:5	1:9
Teor de Sólidos teóricos (TSt, %)	58	51	46	44
RAL (%) / AC (%)	28/ 28	16/ 32	7/ 36	4/ 37
Neutralização	Não	Sim	Sim	Sim
<b>Resultados do ensaio</b>				
Resíduo de filtração	Residual	Residual	Residual	Residual
Segregação da resina alquídica (30 minutos / após 1 mês)	Sim/---	Não / Sim	Não/ Sim	Não / Não
Tamanho de Partícula ( $\mu\text{m}$ )	3 famílias (0,1; 2; 5)	2 famílias (0,1 e 1,8)	2 famílias (0,1 e 1,5)	2 famílias (0,1 e 1,5)
Teor de Sólidos experimental (TSexp, %)	37	39	44	41
RAL estimada (%) / AC estimada (%)	28/ 7	16/ 20	7/ 34	4/ 34
(TSt - TSexp) / TSt $\times$ 100	36	24	3	6

Dado em todas as formulações o resíduo de filtração obtido ter sido considerado residual (Figura 16a), não seria a justificação para o desvio observado no TS experimentais relativamente ao TS teóricos. Por outro lado, a RAL apresentando-se como um óleo com ponto de ebulição superior a 125 °C não evaporaria aquando da terminação da determinação do TS, contribuindo na sua totalidade para o TS experimental. Assim, considerou-se que o valor da RAL incorporada no híbrido (RAL estimada) seria igual ao valor de RAL utilizado na formulação de cada um dos híbridos produzidos. Ou seja, estimou-se que haveria apenas evaporação dos monómeros livres, o que conduziu à diminuição do valor de AC (%) nos híbridos (AC estimada). Considerou-se também que não haveria perda de emulsionantes nem de iniciador durante este processo.

Em HC01 a diferença entre a percentagem de AC teórica e estimada foi de 21 %, em HC02 12 % e em HC03 e HC04 foi de 3 e 6 %. Ou seja, houve diminuição deste valor nos ensaios quando foi adicionada quantidade inferior de resina alquídica. Estes resultados poderão estar relacionados com o fenómeno de inibição da polimerização dos monómeros acrílicos por adição radicalar, quando se adiciona a resina. Isto deve-se a possíveis reações de transferências de cadeia, havendo deslocação dos radicais livres para as ligações insaturadas dos ácidos gordos, formando radicais pouco ativos, os quais reduzem o sucesso da polimerização (Athawale e Nimbalkar, 2011). A resina alquídica utilizada tem uma grande concentração de ácidos gordos de *tall-oil* (cerca de 78 %, composição no Anexo 2, Tabela A2.3) sendo 93 % insaturados, o que pode promover este acontecimento.

Este fenómeno é notável até ao ensaio HC03, ou seja, até uma proporção de 1:5 de RAL:AC. A diferença entre HC03 e HC04 considera-se pouco relevante, uma vez que cada ensaio foi realizado apenas uma vez e pequenas diferenças a nível experimental podem afetar este valor.

Como já evidenciado anteriormente, a estabilidade coloidal de uma emulsão aquosa pode ser facilmente comprometida. Na síntese dos híbridos tornou-se visível a formação de uma camada amarelada e rígida à superfície, que aparenta ser a segregação da RAL, juntamente com alguma água e emulsionantes. Nestes ensaios a análise de estabilidade incidiu na verificação deste fenómeno, analisando-se a emulsão 30 minutos e um mês após a sua síntese.

Para HC01, em que se utilizou uma maior concentração de RAL, a segregação da mesma foi visível com grande rapidez, cerca de 30 minutos depois (Figura 16b e 16c). No entanto, para HC02 e HC03 o mesmo só se verificou um mês após produção (Figura A3.2 e A3.3, Anexo 3) e no ensaio em que se adicionou apenas 10 % de resina alquídica (HC04, Figura A3.4, Anexo 3) não ocorrendo segregação, verificou-se aparecimento de *creaming* (analisado na secção seguinte). Nestes ensaios fica evidente o facto das partículas de monómeros acrílicos migrarem para as micelas, enquanto a RAL não sofre o mesmo processo, havendo uma concentração muito alta da mesma nas partículas formadas, resultando em coalescência e por fim segregação (Shoaf e Stockl, 2003).

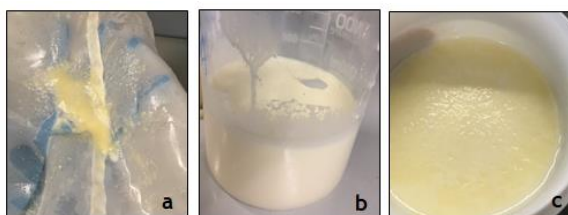
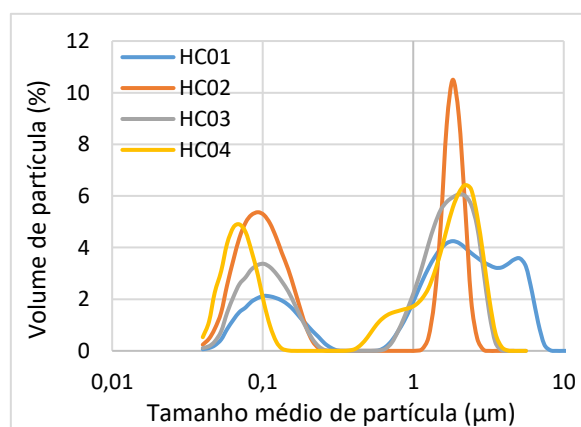


Figura 16- Formulação HC01: a) Resíduo de filtração, b) híbrido após filtração e c) híbrido 30 minutos após filtração.

Conclui-se que a RAL foi emulsionada durante o processo de polimerização, senão o resíduo de filtração teria de ser considerável e a camada à superfície transparente (aspeto da resina alquídica adicionada visível na Figura A.2.1, Anexo 2). No entanto, as partículas formadas apresentam pouca estabilidade, especialmente para HC01 em que a segregação ocorre rapidamente. Em HC04 as partículas estão bem emulsionadas e por isso não se observa segregação.

Na Figura 17 é possível verificar a distribuição do tamanho de partícula obtido nas quatro emulsões. Em todos os casos há duas famílias de partículas: na ordem de 0,1  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ . HC01 apresentou a maior polidispersividade, notando-se partículas com tamanhos superiores a 3  $\mu\text{m}$ . Mais uma vez, parece que houve migração de monómeros acrílicos para as micelas que se formaram, correspondendo às partículas mais pequenas. A RAL terá ficado emulsionada com maiores tamanhos, o que influencia a sua estabilidade como se verificou anteriormente. Não é possível saber se nessas mesmas partículas se encontram alguns monómeros acrílicos reagidos com a RAL, ou seja, com formação do polímero híbrido. Mas dificilmente haverá resina alquídica nas partículas mais pequenas, devido à sua alta hidrofobicidade.



*Figura 17 - Distribuição do tamanho de partícula nos híbridos sintetizadas.*

Com vista a confirmar que o sobrenadante formado era, de facto, segregação da RAL analisou-se o mesmo através de espectroscopia IV, verificando-se que o espectro apresentado do sobrenadante é sobreponível ao da RAL (Figura A3.5, Anexo 3).

Note-se que não foi realizada a neutralização da emulsão para o ensaio HC01, o que também pode justificar a falta de estabilidade do híbrido. A partir de HC02 introduziu-se esta etapa, de forma a aumentar a estabilidade da emulsão devido à neutralização dos grupos iónicos.

## 4.2 Influência do processo de mini-emulsão e estudo de diferentes emulsionantes

Os resultados obtidos anteriormente demonstraram que há uma grande dificuldade em obter um híbrido estável, tornando-se evidente que há formação de partículas de diferentes dimensões: nas maiores, espera-se encontrar maior concentração de RAL e nas menores uma maior concentração de polímero acrílico. O processo de mini-emulsão tem como objetivo formar partículas muito pequenas, de forma que o transporte será dos radicais para as gotas de monómero e não dos monómeros para micelas (Wu et al., 1999). Esta é uma forma de garantir a reação dos monómeros acrílicos com a resina alquídica, sem que tenha de haver transporte dos mesmos. Assim, nesta segunda fase, com vista ao estudo do processo de mini-emulsão, foram realizados três ensaios com três diferentes emulsionantes (HMN01, HMN02 e HMN03), utilizando este método. Estes foram depois comparados com o processo de emulsão convencional, sem equipamentos de alto cisalhamento (HC04 e HC05). Desta forma foi possível analisar a importância deste processo e ao mesmo tempo verificar qual o melhor emulsionante (Tabela 4).

Tabela 4 - Estudo do processo de mini-emulsão para diferentes emulsionantes.

	Formulações de Híbridos acrílico/ alquídicos				
	HMN01	HMN02	HMN03	HC04	HC05
<b><u>Características do ensaio</u></b>					
Proporção RAL:AC	1:9	1:9	1:9	1:9	1:9
Emulsionantes na PE	EPA	EPN	M/R	EPA	M/R
Emulsionantes no reator	EPA	M/R	M/R	EPA	M/R
Mini-emulsão	Sim	Sim	Sim	Não	Não
Teor de Sólidos teóricos (TSt, %)	44	44	44	44	44
RAL (%) / AC (%)	4/ 37	4/ 37	4/ 37	4/ 37	4/ 37
Neutralização	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
<b><u>Resultados do ensaio</u></b>					
Resíduo no filtro	Residual	Residual	Residual	Residual	Residual
Segregação de resina alquídica	Não	Após 1 dia	Não	Não	Não
Formação de creme ( <i>creaming</i> )	Não	---	Não	Após 10 dias	Após 10 dias
Tamanho de partícula (µm)	2 famílias (0,06 e 0,3)	1 família (0,1)	2 famílias (0,07 e 0,3)	2 famílias (0,07 e 2,5)	2 famílias (0,07 e 2,5)
Teor de sólidos experimental (TSexp, %)	39	40	42	41	43
RAL estimada (%) / AC estimada (%)	4/ 32	4/ 33	4/ 35	4/ 34	4/ 36
(TSt - TSexp) / TSt × 100	10	9	5	6	1
Filme	Superfície transparente e lisa	Superfície baça e rugosa	Superfície transparente e lisa	Superfície baça e lisa	Superfície baça e lisa

A proporção de RAL:AC nestes ensaios foi de 1:9 e os emulsionantes utilizados foram o Emulsogen EPA 073 (EPA), a mistura de Marlon e Rewopol (M/R) e Emulsogen EPN 287 (EPN). Quando utilizado Emulsogen EPN 287 este foi apenas colocado na pré-emulsão uma vez que se trata de um emulsionante não-iônico, mantendo-se a utilização de emulsionantes aniônicos no reator. Teoricamente, o objetivo da introdução de emulsionantes no reator, no caso da mini-emulsão, é apenas que estes se dissolvam e migrem para a interface partículas de polímero/água e aumentem a estabilidade da emulsão, uma vez que não deverá haver necessidade de formação de micelas. No entanto, processos de migração continuam a ser possíveis se as partículas formadas não forem suficientemente pequenas (Wu et al., 1999).

Os híbridos produzidos foram caracterizados quanto ao resíduo de filtração, teor de sólidos (TS), tamanho médio de partícula (TMP), segregação, aparecimento de *creaming* e por último quanto ao aspeto dos filmes produzidos após secagem.

#### 4.2.1 Mini-emulsão

Relativamente ao TS, os resultados para os híbridos produzidos recorrendo a mini-emulsões (HMN01 a HMN03) foram muito semelhantes nos três ensaios, estando mais próximos dos teóricos quando se utilizou a mistura de emulsionantes M/R, isto é, com desvio de 5 %.

A segregação da RAL não foi visível (Figura 18a e 18b), o que já se tinha demonstrado na secção anterior quando produzido um híbrido com a mesma proporção de RAL:AC (HC04), exceto quando utilizado Emulsogen EPN 287 (HMN02, Figura 18c). A hipótese da utilização de um emulsionante não-iônico facilitar a emulsão da RAL hidrofóbica não se verificou. No entanto, de acordo com os resultados a utilização de emulsionantes aniônicos EPA ou M/R é vantajosa. Este facto poderá justificar a superfície baça e rugosa encontrada nos filmes formados com o emulsionante não-iônico (HMN02), ou seja, devido a incompatibilidades no híbrido sintetizado.

Em HMN01 e HMN02 há formação de uma emulsão estável, o que justifica a formação de um filme liso e transparente, aparentando a síntese de uma emulsão com boas características.

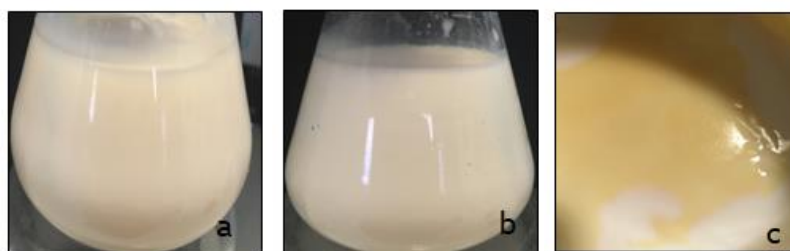


Figura 18 - Emulsões estáveis a) HMN01 e b) HMN03 e com segregação de RAL c) HMN02.



O fenômeno de *creaming* está associado à microestrutura heterogênea das emulsões formadas. Devido à ação da gravidade, partículas menos densas acabam por surgir à superfície. Também poderão ocorrer fenômenos de *Ostwald Ripening*, devido à formação de partículas muito pequenas (Wu et al., 1999).

- **Desenvolvimento da distribuição de Tamanhos Médios de Partícula (TMP)**

Para compreender melhor o fenômeno de mini-emulsão foi analisado o desenvolvimento do tamanho de partícula, ou seja, nas pré-emulsões após utilização de *ultraturrax* (UT) e nos híbridos finais (Figura 19). Em todos os casos é visível que o objetivo de reduzir o tamanho das partículas com a utilização do *ultraturrax* foi bem sucedido, uma vez que não se observam partículas na ordem de 1  $\mu\text{m}$  nas pré-emulsões. No entanto, verificam-se duas gamas de distribuição diferentes (Figura 19a).

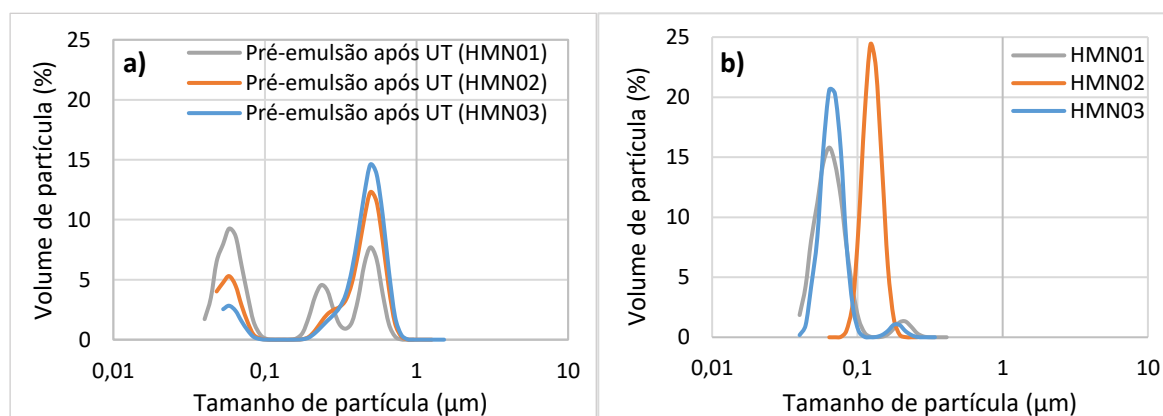


Figura 19 - Distribuição do tamanho de partícula para as a) pré-emulsões e b) híbridos produzidos.

Os híbridos produzidos (Figura 19b) apresentam menor polidispersividade do que aqueles previamente produzidos por emulsão convencional (HC01 a HC04). As partículas de dimensões maiores, na ordem de 1  $\mu\text{m}$ , não são visíveis para os três ensaios, como seria de esperar, uma vez que estas também não aparecem na pré-emulsão. Os tamanhos de partícula estão na ordem dos 0,06  $\mu\text{m}$  para HMN01 e HMN03, com algumas partículas a rondar a dimensão de 0,3  $\mu\text{m}$ . HMN02 apresenta um TMP de cerca de 0,1  $\mu\text{m}$ . É importante referir que neste caso, a distribuição do TMP foi avaliada após retirada da RAL segregada. Colocou-se a emulsão numa ampola de decantação, esperando-se a segregação da resina à superfície, armazenando a emulsão sem RAL livre, o que deixa em dúvida se as partículas que se vêem no gráfico contêm resina alquídica ou se foi toda segregada.

Comparando o TMP na pré-emulsão e no híbrido, nota-se o desaparecimento das partículas de maiores dimensões (na região de 0,5  $\mu\text{m}$ ). Considera-se que o mais provável é que as partículas de RAL permaneceram nos mesmos locais, havendo apenas migração dos monómeros acrílicos e portanto, as partículas mais pequenas já deveriam conter a RAL.

Assim, a menor dispersividade no TMP, para além da estabilidade das emulsões produzidas (no caso de HMN02 e HMN03) leva a crer que o objetivo de promover as reações de polimerização entre as duas famílias de polímero por redução do TMP foi atingido.

#### 4.2.2 Processo de polimerização convencional vs. mini-emulsão

De forma a poder comparar os dois métodos, realizou-se o processo de emulsão convencional para os dois híbridos que apresentaram melhores resultados, ou seja, em que não ocorreu segregação: HMN01 e HMN03. Com a utilização de Emulsogen EPA 073, o mesmo já tinha sido realizado (HC04), sendo produzida HC05, em que se utilizou a mistura de emulsionantes M/R.

Comparando com os híbridos produzidos por mini-emulsão, o teor de sólidos manteve-se próximo dos teóricos (desvio de 6 %) e também se verificou que não ocorreu segregação. Por outro lado, houve formação de *creaming* dias depois (Figura 20a e b) e os filmes obtidos apresentaram um aspeto mais baço (Tabela 4).

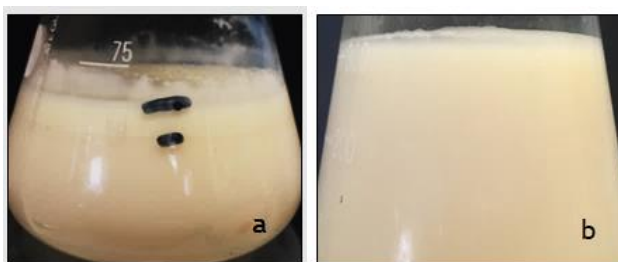


Figura 20 - Creaming em a) HC05 e b) HC04.

Isto poderá ser justificado pela diferença evidente no TMP (Figura 21a e b). Quando utilizado o *ultraturrax* (HMN01 e HMN02), houve desaparecimento de partículas de elevado tamanho, mas no caso em que estas se mantiveram (HC04 e HC05) a dispersividade do TMP foi muito maior, o que é notável na formação do filme e levou ao aparecimento de partículas menos densas à superfície.

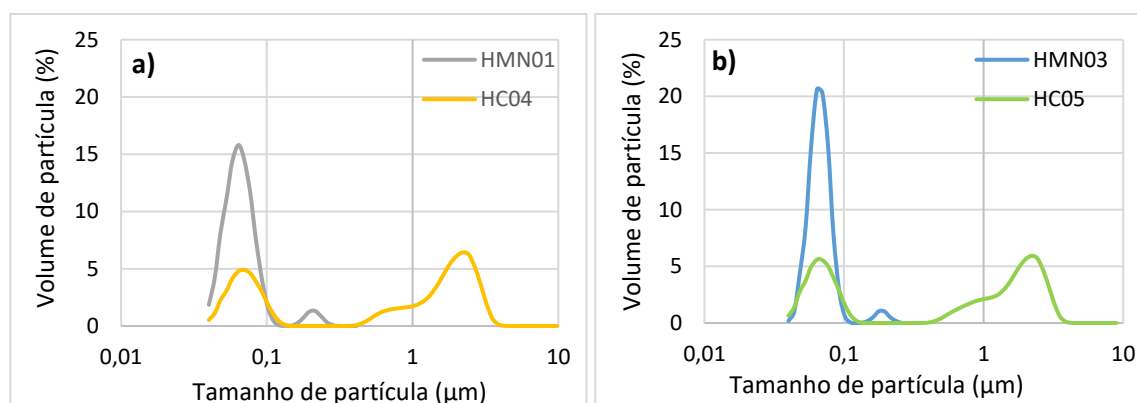


Figura 21 - Comparação entre a distribuição do tamanho de partícula nos dois diferentes processos para as mesmas formulações: a) HMN01 e HC04 e b) HMN03 e HC05.

Pode então afirmar-se que, no processo de polimerização por emulsão convencional com introdução de 10 % de resina alquídica em sólidos, embora haja sucesso no processo de emulsificação, há formação de partículas na ordem de 1  $\mu\text{m}$ , o que infere no tempo de estabilidade da mesma e na qualidade dos filmes formados. Já quando o processo de mini-emulsão é utilizado há diminuição da polidispersividade da emulsão, o que contrariamente aumenta o tempo de estabilidade e permite formação de filmes lisos e transparentes.

### 4.3 Influência da alteração da composição de acrílicos e quantidade de resina alquídica no híbrido de melhor desempenho

Foi feito um estudo mais aprofundado de um dos ensaios que apresentou melhores resultados (HMN03), aquele em que se utilizou a mistura M/R como emulsionantes e o processo de polimerização por mini-emulsão, alterando-se diferentes parâmetros (Tabela 5).

Tabela 5 - Características das formulações.

	Formulações de Híbridos acrílico/ alquídicos		
	HMN04	HMN05	EA01
<b><u>Características do ensaio</u></b>			
Proporção RAL:AC	1:9	1:5	---
Emulsionantes na PE	M/R	M/R	M/R
Emulsionantes no reator	M/R	M/R	M/R
Mini-emulsão	Sim	Sim	Não
Teor de Sólidos teóricos (TSt, %)	44	46	41
RAL (%) / AC (%)	4/ 37	7/ 36	0/ 39
Neutralização	Sim	Sim	Sim
<b><u>Resultados do ensaio</u></b>			
Separação de fases	Após 1 mês	Não	Não
Resíduo no filtro	Residual	Residual	Residual
Segregação de resina alquídica	Não	Não	Não
Formação de sobrenadante ( <i>creaming</i> )	Não	Após 7 dias	Não
Tamanho de partícula ( $\mu\text{m}$ )	1 família (0,06 $\mu\text{m}$ )	2 famílias (0,07 e 0,5 $\mu\text{m}$ )	1 família (0,1 $\mu\text{m}$ )
Teor de Sólidos experimentais (TSexp, %)	43	44	39
RAL estimada (%) / AC estimada (%)	4/ 36	7/ 34	0/ 37
(TSt - TSexp)/ TSt $\times$ 100	2	3	5
Filme	Superfície transparente e lisa	Superfície baça e lisa	Superfície transparente e lisa

Inicialmente variou-se a composição dos monómero acrílicos e quantidade de iniciador (de EA para AP, HMN04). Posteriormente, aumentou-se a proporção de RAL:AC (HMN05) e por último não se adicionou resina alquídica (EA01). Neste caso, optou-se por utilizar o processo de

emulsão convencional, dado ser o processo industrial utilizado na empresa para produção deste tipo de emulsões.

#### 4.3.1 Comparação com uma diferente formulação

Com vista a verificar se a alteração da composição do híbrido tinha influência no sucesso do processo experimental e na mistura de emulsionantes utilizados, decidiu-se produzir um híbrido com uma diferente formulação dos monómeros vinílicos, utilizando o mesmo processo e os mesmos emulsionantes empregues em HMN03. Nesta formulação não se adicionou estireno, mas sim MMA e não se introduziu HEMA, tendo aumentado o teor dos monómeros principais. A proporção de RAL:AC foi de 1:9.

O híbrido formado (HMN04) apresentava características semelhantes ao híbrido sintetizado nas mesmas condições (HMN03) até um mês depois, havendo formação de um filme com boas características, sem segregação ou formação de *creaming* (Tabela 5). A diferença entre o teor de sólidos teóricos e reais manteve-se baixa (desvio de 2 %) e o TMP do híbrido apresentava a mesma gama de valores, desaparecendo neste caso aquela pequena fração de partículas entre os 0,1 e os 0,3  $\mu\text{m}$ . Para além disso, comparando o TMP da pré-emulsão com o do híbrido, o processo de migração das partículas continuou a ser evidente (Figura 22). Assim, mais uma vez, nota-se que a formação de uma resina com baixo TMP tem influência na estabilidade da emulsão e a baixa polidispersividade parece indicar que há formação de um híbrido e não de dois polímeros individualizados.

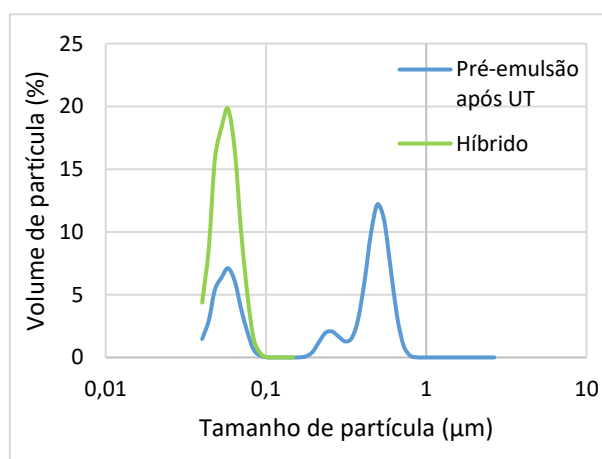


Figura 22 - Distribuição do tamanho de partícula da pré-emulsão e do híbrido HMN04.

No entanto, a estabilidade da emulsão foi apenas visível até cerca de um mês depois, uma vez que acabou por haver separação de fases. Esta mesma difere do *creaming* pelo facto de envolver fenómenos de coalescência (Hartmann, 2011), num processo irreversível, havendo formação de duas camadas diferentes muito evidentes. Assim, na formulação utilizada em HMN04, o facto de não se utilizar HEMA, assim como a troca do St pelo MMA poderiam ter tido influência. A adição de HEMA poderia promover reações de esterificação, no entanto, não foram

utilizadas temperaturas elevadas (na ordem dos 200 °C) como seria necessário para que tal acontecesse. A última diferença relevante esteve na quantidade de iniciador adicionada, sendo o dobro nas formulações anteriores, o que poderia levar a tais resultados. Assim, verifica-se que para esta formulação a utilização do processo de mini-emulsão e da mistura M/R leva a resultados semelhantes a HMN03 até um mês, acabando por se verificar separação de fases neste caso.

#### 4.3.2 Aumento da resina alquídica

Nesta etapa manteve-se a formulação base EA, o processo de mini-emulsão e os emulsionantes (M/R), alterando-se apenas a proporção de RAL:AC para 1:5, relativamente a HMN03, com vista a averiguar a possibilidade de obter emulsões estáveis, no processo de mini-emulsão, com uma maior quantidade de RAL.

Na secção 4.1, verificou-se que o aumento de resina alquídica para 17 % (RAL:AC/ 1:5) não teve influência no teor de sólidos, ou seja, não pareceu influenciar no sucesso da reação de polimerização por adição dos acrílicos. Conclui-se o mesmo neste caso, havendo uma diferença do teor de AC teórico e estimado de apenas de 2 % (Tabela 5).

Na Figura 23 (a e b) é possível verificar o TMP para uma menor e maior quantidade de resina alquídica, respetivamente. Comparando com o híbrido formado a partir do processo de emulsão com a mesma quantidade de RAL (HC03) continuou a verificar-se o desaparecimento de partículas com TMP superior a 1 µm devido à utilização do *ultraturrax* na pré-emulsão e consequentemente também no híbrido produzido, o qual apresenta duas distribuições na gama dos 0,06 e 0,5 µm. Também se observou a redução do TMP, da pré-emulsão para o híbrido, sugerindo processos de migração. No entanto, ainda se mantém um volume considerável nas partículas maiores, o que não se verificou em HMN03.

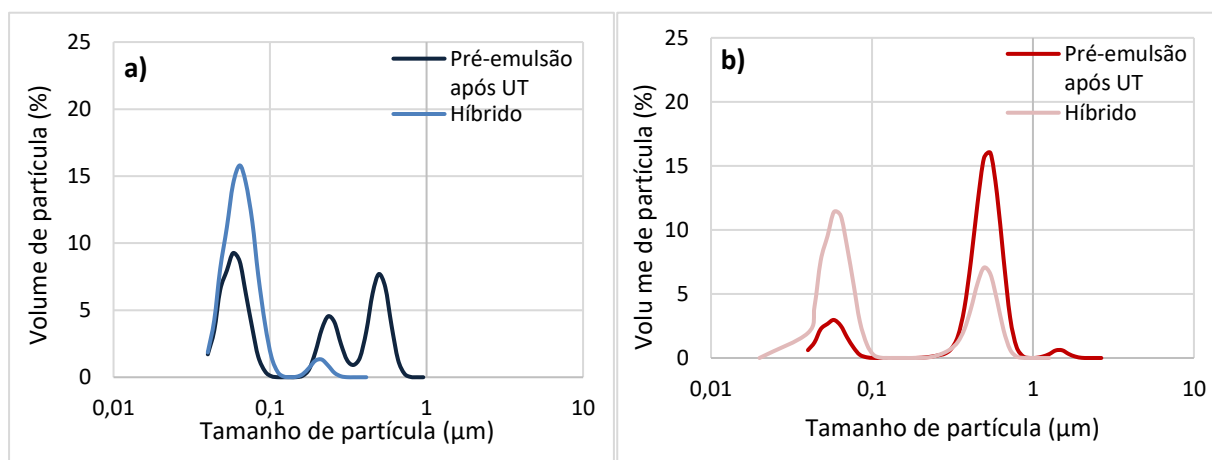


Figura 23 - Distribuição do tamanho de partícula da pré-emulsão e dos híbridos:

a) HMN03 b) HMN05.

Este pode ser o motivo para o *creaming* ser visível (Figura 24), aparecendo após 7 dias e para a formação de um filme baço e não transparente. De acordo com Wu et. al (1999), verificam-se fenômenos de *Ostwald Ripening* quando utilizado o processo de mini-emulsão, ou seja, há integração das partículas de menores dimensões nas partículas de maiores dimensões. Para verificar se o mesmo acontece, mediu-se o TMP do sobrenadante formado e da dispersão (camada superior, CS e camada inferior, CI, respectivamente, Figura 24a e b). Conclui-se que não houve aumento do TMP como seria esperado se ocorresse *Ostwald Ripening*. Observou-se apenas uma aglomeração de partículas menos densas à superfície, comprovando o fenômeno de *creaming*.

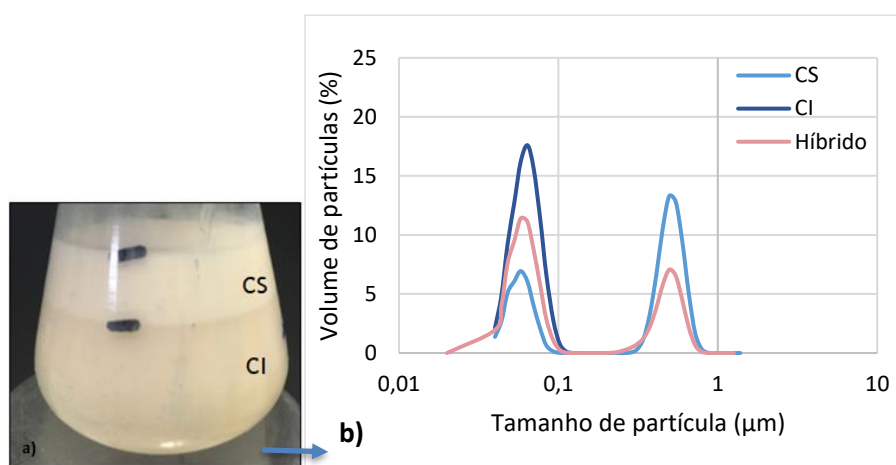


Figura 24 - a) Creaming e b) TMP da camada superior (CS) e inferior (CI) de HMN05.

Seguindo o mesmo raciocínio que em HMN03, as partículas de resina alquídica já apresentavam tamanhos reduzidos ( $0,06 \mu\text{m}$ ) na pré-emulsão (não havendo migração da mesma), o processo de diminuição destas com o *ultraturrax* não terá sido tão eficiente neste caso, provavelmente, devido à adição de uma quantidade superior de RAL. Também se verifica que as partículas maiores correspondem às menos densas.

Verifica-se assim que para uma menor quantidade de resina alquídica os resultados são melhores, uma vez que há uma maior estabilidade das partículas, levando a filmes com melhores características. Isto demonstra que o sucesso da polimerização por mini-emulsão nas condições do presente trabalho só é possível para uma baixa concentração de resina alquídica.

#### 4.3.3 Comparação com uma emulsão acrílica

Por último, foi feito o estudo de uma emulsão sem adição de resina alquídica (EA01), utilizando a mistura de emulsionantes M/R e o processo de emulsão convencional. A diferença do teor de sólidos teóricos e experimentais manteve-se na mesma gama (desvio de 5 %), comprovando que a adição da RAL até uma proporção RAL:AC/ 1:5 não terá influência na mesma.

Relativamente ao TMP (Figura 25 a e b), este é ligeiramente superior na EA (Figura 25b), provavelmente devido à utilização de *ultraturrax* na formação de HMN03 e, como esperado, há uma menor polidispersividade, uma vez que não foi adicionada resina alquídica. O fenómeno de *creaming* não aconteceu nesta emulsão, o que demonstra a maior estabilidade das partículas formadas numa emulsão acrílica, quando comparado com o híbrido produzido pelo mesmo processo (convencional). O filme formado apresentava-se também liso e transparente.

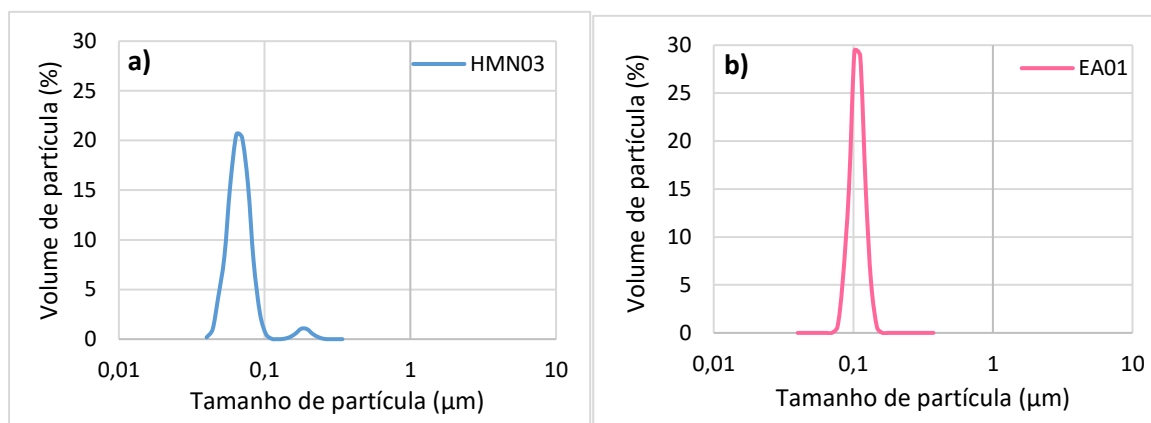


Figura 25 - Distribuição do tamanho de partícula de a) HMN03 e de) EA01.

#### 4.4 Caracterização do híbrido acrílico/alquídico por espectroscopia

Foram obtidos espectros de análise IV e RMN para o ensaio HMN03, o mesmo estudado na secção anterior, em que se formou uma emulsão estável, sem fenómenos de segregação ou *creaming*. A análise foi feita com o objetivo de verificar se há de facto reação entre a RAL e os monómeros acrílicos, ou seja, com vista a comprovar a síntese de um híbrido em que se tenham estabelecido ligações químicas entre as duas famílias de polímeros.

Espera-se uma reação de polimerização por adição radicalar entre as ligações insaturadas dos ácidos gordos e dos monómeros acrílicos. Assim, aquilo que se espera obter num híbrido, comparativamente aos dois polímeros individualizados é o aparecimento das ligações químicas características dos mesmos, com redução da concentração das ligações duplas associadas às cadeias dos ácidos gordos (Figura 26).

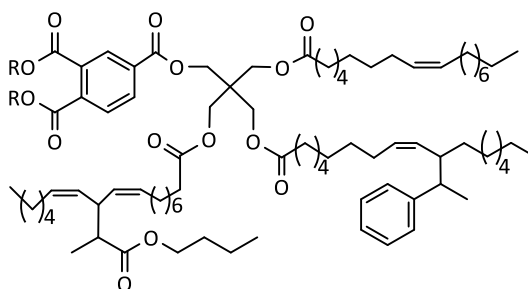


Figura 26 - Estrutura hipotética de unidade repetitiva do híbrido produzido HMN03.

Na estrutura parcial hipotética do híbrido produzido está realçado a RAL como produto de condensação (de acordo com a composição da mesma e dos seus ácidos, Tabela A2.1 e A2.3, respetivamente, Anexo 2) entre o anidrido trimelítico, o pentaeritritol e os ácidos gordos insaturados mais representativos dos ácidos gordos de *tall-oil*: ácido oleico (insaturado, C18:1), ácido linoleico (polinsaturado, C18:2) e ácido linolénico (polinsaturado conjugado, C18:2).

#### 4.4.1 Espectroscopia de Infravermelho (IV)

Na Figura 27 estão representados os espectros de Infravermelho da resina estireno-acrílica (EA01), do híbrido formado (HMN03) e da RAL. Analisando o espectro de IV de RAL (Figura 27a) as bandas características são visíveis a  $1233\text{ cm}^{-1}$  (C-O, vibração de distensão), provenientes das ligações formadas durante as reações de condensação, a  $1738\text{ cm}^{-1}$  (C=O, vibração de distensão) e a  $2832$  e  $2853\text{ cm}^{-1}$  (ligações -C-H de grupos  $-\text{CH}_2$  e  $-\text{CH}_3$ ) das cadeias longas de ácidos gordos. No espectro de IV da resina EA (Figura 27b) as bandas características surgem a  $699\text{ cm}^{-1}$  e a  $759\text{ cm}^{-1}$  provenientes da incorporação do estireno no híbrido ( $=\text{C-H}$ , vibração de flexão do anel benzénico monossustituído) e a  $1155\text{ cm}^{-1}$  e a  $1727\text{ cm}^{-1}$  (C-O e C=O, respetivamente; vibração de distensão) características dos monómeros acrílicos. (Silverstein e Webster, 1963)

Comparando os últimos dois espectros com o do híbrido (Figura 27c) verifica-se que este último apresenta as bandas características dos dois polímeros, sendo mais evidentes as bandas da resina EA, como seria de esperar uma vez que esta está em maior concentração (90 %). Há o aparecimento de uma banda a  $620\text{ cm}^{-1}$ , o que sugere reação química. Para além desta, as únicas bandas provenientes de ligações  $\text{CH}=\text{CH}$ , visíveis na RAL, são a  $3007\text{ cm}^{-1}$  e a  $723\text{ cm}^{-1}$  (Barbosa et al., 2009). Dado que a primeira é de muito baixa intensidade e a segunda perde visibilidade no híbrido, devido à introdução do estireno, torna-se difícil confirmar a reação química pela diminuição das ligações duplas  $\text{CH}=\text{CH}$  através da análise de IV.

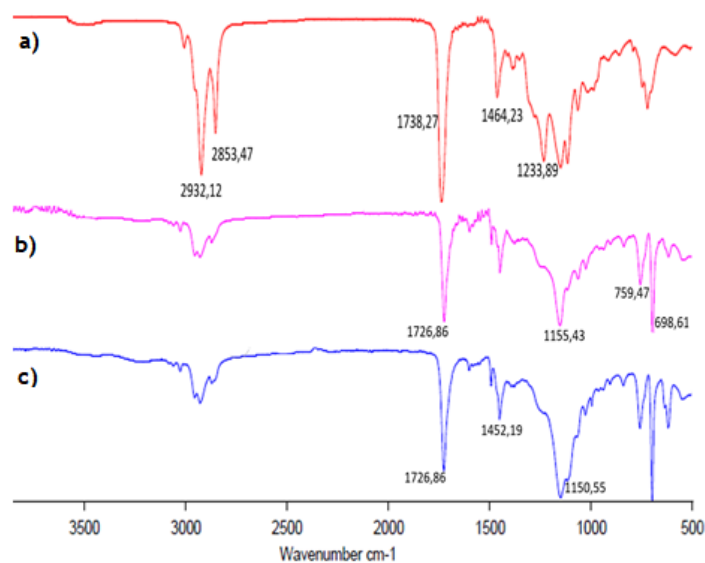


Figura 27 - Espectros de IV de a) RAL b) resina EA (EA01) e c) híbrido (HMN03).



#### 4.4.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A formação do híbrido por reação da resina alquídica com o estireno e monómeros acrílicos foi confirmado por RMN de  $^1\text{H}$ . A análise do espectro (Figura 28a) permitiu detetar os sinais característicos da resina alquídica, nomeadamente a  $\delta$  0,848 ppm o sinal dos  $\text{CH}_3$  dos ácidos gordos, a  $\delta$  1,58 ppm o  $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{COO-R}'$ , a  $\delta$  2,30 ppm o  $\text{RCH}_2\text{COO-R}'$ , a  $\delta$  2,65 ppm o  $\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}$ , a  $\delta$  5,316 ppm o  $\text{CH}=\text{CH}$ . No entanto, na região entre  $\delta$  6,5 e 7,5 ppm não são detetados os sinais do anel aromático proveniente do anidrido trimelítico, provavelmente devido a este estar presente em reduzida quantidade na RAL.

Da análise do espectro da resina estireno-acrílica (Figura 28b) foram identificados os sinais a  $\delta$  0,848 ppm referentes aos  $\text{CH}_3$  dos monómeros acrílicos, nomeadamente do ABU e HEMA, e entre  $\delta$  6,7-7,2 ppm referentes aos hidrogénios do anel benzénico do estireno.

Como mencionado, a formação dos híbridos acrílicos/alquídicos terá resultado da reação de adição radicalar entre os monómeros (estireno e acrílicos) e as ligações  $\text{CH}=\text{CH}$  dos ácidos gordos. Assim durante a polimerização deverá ter ocorrido a diminuição do número de hidrogénios vinílicos  $\text{CH}=\text{CH}$  das cadeias dos ácidos gordos.

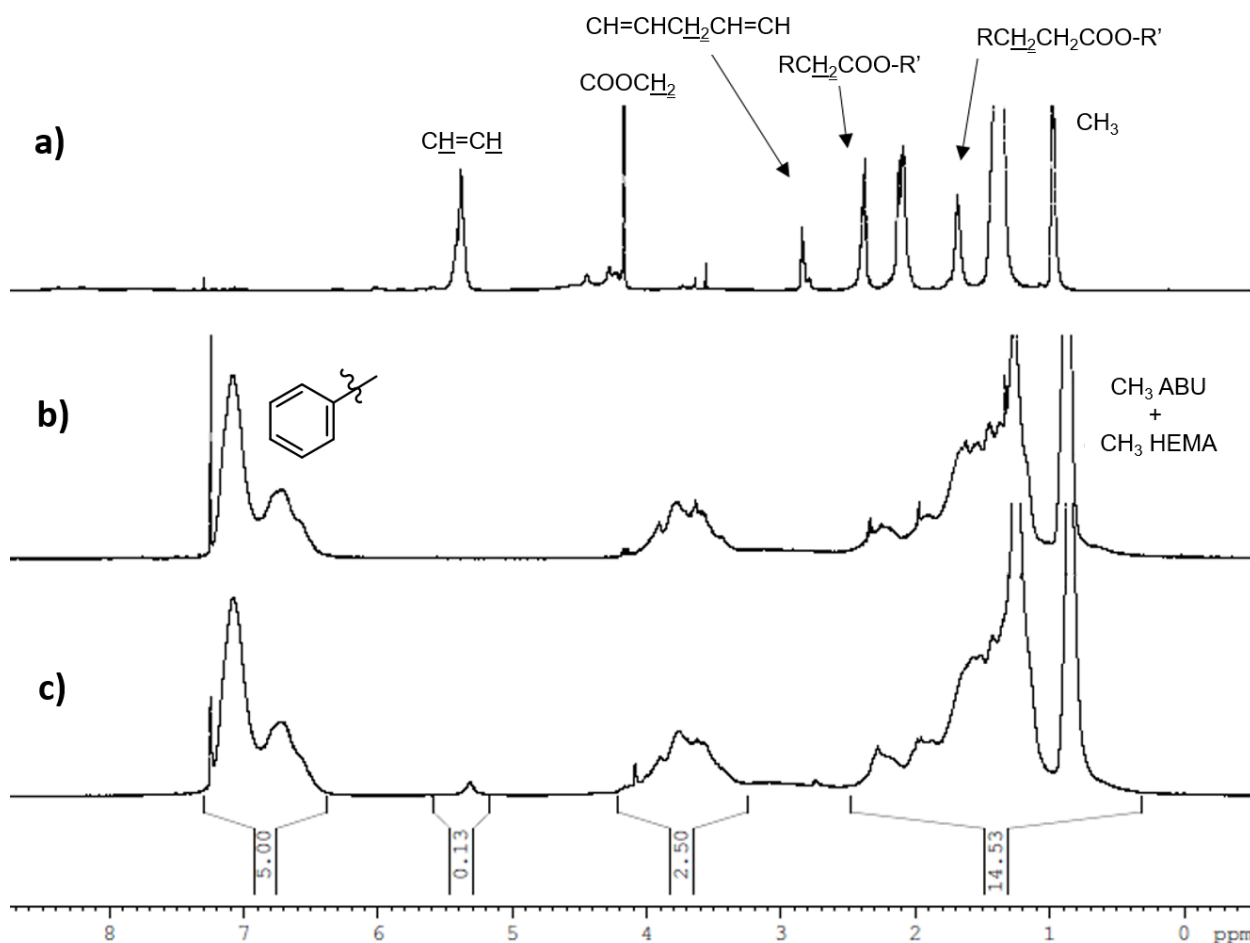


Figura 28 - Espectro de RMN de a) RAL, b) EA e c) híbrido (HMN03).

Embora o híbrido tenha sido sintetizado com apenas 10 % de resina alquídica e os ácidos gordos presentes na formulação estejam na ordem de 78 %, foi possível, no espectro do híbrido (Figura 28c), detetar a redução do sinal a  $\delta$  5,316 ppm (correspondente a CH=CH) relativamente ao que seria esperado se não tivesse ocorrido reação. Considerando a composição dos ácidos gordos utilizados (Anexo 2, Tabela A2.3) bem como o índice de iodo indicado na especificação técnica (155 g I<sub>2</sub>/ 100 g de ácido gordos) foi possível determinar o número de moles de ligações duplas (CH=CH) por grama de resina alquídica (0,0047 mol/g) e posteriormente o número de hidrogénios presentes nessas ligações (0,0095 mol/g).

Caso não tivesse havido reação o número máximo de hidrogénios seria 0,00095 por grama de híbrido. No entanto, comparando a área do integral do sinal  $\delta$  5,316 ppm com a área dos sinais entre  $\delta$  6,5-7,2 ppm provenientes do estireno (afetada pela sua concentração nos monómeros AC), verificou-se uma diminuição de 67 % da intensidade do sinal de CH=CH, permitindo concluir cerca de 67 % das duplas ligações reagiram. No entanto, a reação dos monómeros acrílicos com a RAL poderá também ocorrer pelos hidrogénios duplamente alílicos dos ácidos gordos (CH=CHCH<sub>2</sub>CH=CH) sem consumo de ligações duplas (Tsavalas et. al, 2002).

Assim, através da análise RMN prova-se a formação de um híbrido acrílico/alquídico, em que ocorreram ligações químicas entre a resina alquídica e os monómeros AC. As restantes ligações duplas (cerca de 33 %) presentes no polímero permanecem disponíveis para a cura oxidativa, permitindo uma secagem progressiva e melhoria da dureza do produto final.



## 5 Conclusões

O trabalho realizado teve como objetivo a produção de híbridos acrílico/alquídicos, sem introdução de solventes orgânicos, em que se promovessem reações de polimerização entre as duas famílias de polímero. Para isso, o processo de emulsão convencional e o processo de mini-emulsão foram utilizados obtendo-se dispersões aquosas.

Quando utilizado o processo de emulsão convencional, verificou-se a formação de híbridos pouco estáveis para diferentes concentrações de RAL, observando-se o fenômeno de segregação da mesma e *creaming*. Os híbridos produzidos apresentavam grande polidispersividade, o que poderá estar relacionado com a migração dos monómeros acrílicos, mantendo-se a RAL nas partículas devido à sua hidrofobicidade, resultando na coalescência das mesmas e por fim segregação da resina. Apenas quando utilizada uma proporção RAL:AC de 1:9 este fenômeno não se verificou, havendo formação de *creaming* após alguns dias. A destabilização coloidal verificada levou à formação de filmes baços em todos os casos. Também se verificou inibição da reação de polimerização dos monómeros acrílicos devido à adição da resina alquídica, nomeadamente quando adicionada numa proporção de RAL:AC superior a 1:5.

O processo de mini-emulsão foi utilizado inicialmente para uma proporção RAL:AC de 1:9, fazendo-se o estudo em simultâneo de diferentes emulsionantes (aniónicos e não-iónicos). O emulsionante não-iónico demonstrou piores resultados, sendo este o único no qual se verificou segregação da RAL. Quanto utilizados emulsionantes aniónicos, foram produzidos híbridos estáveis, levando à formação de filmes lisos e transparentes. Isto estará relacionado com a menor polidispersividade encontrada nos mesmos devido à utilização do *ultraturrax*. Assim, o objetivo de promover a reação de polimerização entre as duas famílias de polímero através da diminuição do tamanho de partícula foi concretizada.

Concluiu-se também que, para a formulação utilizada, o processo de mini-emulsão só é eficiente para baixas concentrações de RAL (10 %, RAL:AC de 1:9), uma vez que quando se aumentou a proporção para 17 % (RAL: AC de 1:5) houve formação de *creaming*. Quando alterada a composição da resina, passando para uma acrílica pura em vez de uma estireno-acrílica não foram visíveis diferenças até um mês de armazenamento, acabando por haver separação de fases neste caso. Também se produziu uma resina sem adição de RAL (num processo de emulsão convencional), formando-se uma emulsão estável, com um TMP bem definido, comprovando a influência da RAL na destabilização das partículas.

A análise de IV mostrou-se pouco conclusiva, embora haja indícios de reação química. Através do RMN provou-se a diminuição de 67 % das ligações duplas dos ácidos gordos presentes na RAL, sugerindo reações de polimerização por adição entre os dois polímeros.

## 6 Avaliação do trabalho

### 6.1 Objetivos Realizados

O objetivo do trabalho realizado foi a obtenção de um polímero híbrido acrílico/alquídico estável, em que se conseguisse garantir a reação de polimerização entre uma resina alquídica previamente sintetizada e monómeros acrílicos, com utilização do mínimo possível de solventes orgânicos. O processo utilizado foi a polimerização por emulsão, procurando-se também obter dispersões estáveis.

Depois de analisado todo o trabalho concluiu-se que os objetivos propostos foram realizados, uma vez que há formação de híbridos em que se utiliza uma resina alquídica praticamente sem solvente. As emulsões obtidas por mini-emulsão, com exceção de uma, provaram ser estáveis e através do RMN conseguiu provar-se a reação química entre as duas famílias de polímero. No entanto, pelo processo de emulsão convencional, aquele mais utilizado em indústria (incluindo a empresa envolvida no projeto), os híbridos formados são pouco estáveis.

### 6.2 Limitações e Trabalho Futuro

No início do trabalho, o conhecimento da empresa relativo à formação de híbridos acrílico/ alquídicos era pouco. Embora, no desenvolvimento do trabalho, tenha ficado evidente a dificuldade de formar um híbrido pelos processos convencionais utilizados na indústria, provou-se que é possível a reação entre os dois tipos de polímero, formando emulsões híbridas estáveis, o que é um importante passo de partida. É importante referir que nenhuns aditivos foram introduzidos, os quais poderiam ter tido influência nos resultados obtidos.

O trabalho futuro deverá incidir no estudo do processo mais conveniente, tendo como base aquilo que foi realizado. Assim, diferentes parâmetros devem ser analisados, como por exemplo a quantidade de emulsionantes que garante uma maior estabilidade coloidal, se se justifica a utilização de iniciadores orgânicos ou a utilização de uma resina alquídica com diferentes características.

### 6.3 Apreciação Final

Ao longo da realização do projeto surgiram diferentes desafios, os quais foram sendo ultrapassados, levando à concretização do objetivo inicialmente proposto, embora utilizando um processo pouco utilizado a nível industrial. Todo o desenvolvimento levou a uma grande aprendizagem sobre o que são híbridos acrílico/alquídicos e quais os maiores desafios inerentes à sua produção, o que permitirá ultrapassá-los.

## Referências

- Antonietti, M., Landfester, K. (2002). *Polyreactions in miniemulsions*. Progress in Polymer Science (Oxford), 27(4), 689-757.
- Aslamazova, T. R. (1995). *Emulsifier-free latexes and polymers on their base*. Progress in Organic Coatings, 25(2), 109-167.
- Athawale, V. D., Nimbalkar, R. V. (2011). *Thermoset alkyd-acrylic hybrid emulsions for coatings*. Journal of Dispersion Science and Technology, 32(5), 646-653.
- Badin, C. *Síntese e caracterização de polímero híbrido acrílico-alquídico produzido por polimerização em miniemulsão*. Tese de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2015.
- Barbosa, J. *Development of monomers for production of high performance paints*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2012.
- Cristina Barbosa Anghinetti, I., (2012). *Tintas, Suas Propriedades E Aplicações Imobiliárias*, 1-65.
- Diário da República Eletrónico. *Decreto de Lei n.º 181/2006*. Acedido a 20 de Agosto de 2006, através de <https://dre.pt/pesquisa/-/search/539980/details/maximized>
- Elrebii, M., Boufi, S. (2014). *Surfactant-free waterborne hybrid alkyd-acrylic dispersion: Synthesis, properties and long term stability*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20(5), 3631-3638.
- Fazenda, J. M. R. *Tintas e vernizes: ciência e tecnologia*. Blucher, São Paulo, Brasil, 2009.
- Fried, J. R. *Polymer Science & Technology* (2a Edição). Pearson Education, Inc., Prentice Hall Professional Technical Reference, New Jersey, 2003.
- Hartmann, D. *Resinas alquídicas base água emulsionadas por inversão de fase*. Tese de Mestrado, Universidade do Rio Grande do Sul, Brasil, 2011.
- Hitt, F. *Alkyd Resins*. Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
- Jowkar-Deriss, M., & Karlsson, O. J. (2004). *Morphologies and droplet sizes of alkyd-acrylic hybrids with high solids content*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 245(1-3), 115-125.
- Goikoetxea, M., Minari R., Begiristain I., Paulis M., Asua J. M., Barandiaran, M. J. (2009). *Producción de latex híbridos acrílicos/ alquídicos*. Revista Latinoamericana de Metalurgia y

Materiales 2(1), 37-38.

Murillo, E., López, B. (2016). *Waterborne hyperbranched alkyd-acrylic resin obtained by miniemulsion polymerization*. *Polímeros*, 26(4), 343-351.

Penzel, E. *Polyacrylates*. Em *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (vol. 28), Wiley-VCH, Weinheim, 2012.

Pilz, C. *Emulsão alquídica: estudo do processo de inversão e do uso de um emulsionante biodegradável sobre as propriedades físico-químicas*. Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

Preziosi, V., Perazzo, A., Caserta, S., Tomaiuolo, G., & Guido, S. (2013). *Phase inversion emulsification*. *Chemical Engineering Transactions*, 32, 1585-1590.

Silverstein R.M , Webster F.X.,, *Spectrometric Identification of Organic Compounds* (6a Edição), John Wiley & Sons, Inc., New York, 1998.

Shoaf, G. L., Stockl, R. R. (2003). *Alkyd/acrylic hybrid latexes with enhanced oxidative curing*. *Polymer Reaction Engineering*, 11(3), 319-334.

Tobita, H. *Polymerization Processes. Modeling of Processes and Reactors*. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* , Wiley-VCH, Weinheim, 2015.

Tsavalas, J. G., Luo, Y., Schork, F. J. (2003). *Grafting Mechanisms in Hybrid Miniemulsion Polymerization*. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 87, 1825-1836.

Wu, X. Q., Schork, F. J., Gooch, J. W. (1999). *Hybrid miniemulsion polymerization of acrylic/alkyd systems and characterization of the resulting polymers*. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 37(22), 4159-4168.

## Anexo 1 Monómeros e Emulsionantes

Os monómeros principais são aqueles utilizados em maior quantidade, os quais conferem as principais características dos polímeros formados, podendo ser classificado em duros ou macios, dependendo do valor da temperatura de transição vítrea (Tg), sendo compostos que vão aumentar a dureza do polímero ou torná-lo mais macio. Os monómeros auxiliares são adicionados em menor quantidade, podendo influir em propriedades muito específicas e aumentar a estabilidade das dispersões formadas.

Tabela A1. 1 - Características dos monómeros vinílicos utilizados.

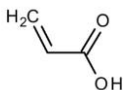
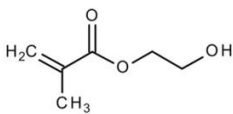
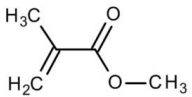
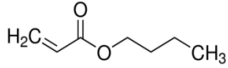
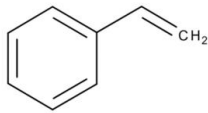
Monómeros vinílicos	Estrutura	Tg (°C)	Tipo de monómero
Ácido acrílico		105	Auxiliar
Metacrilato de hidroxietilo (HEMA)		57	Auxiliar
Metacrilato de metilo (MMA)		105	Duro
Acrilato de butilo (ABu)		- 54	Macio
Estireno		100	Duro



Tabela A1. 2 - Características dos emulsionantes utilizados.

Emulsionantes	Tipo de emulsionante	Tipo de composto	Concentração	CMC (%)
Emulsogen EPA 073	Não-iônico	Lauril éter sulfato de sódio	0,28	0,09
Emulsogen EPN 287	Aniônico	Álcool etoxilado	0,70	0,19
Rewopol SBFA	Aniônico	Sulfosuccinato	0,31	0,01
Marlon A375	Aniônico	Sulfonato	0,75	0,01

Quando se alteraram os emulsionantes, o princípio ativo destes na formulação foi também alterado, como se verifica na Tabela A1.3 para as três emulsões sintetizadas no estudo do processo de mini-emulsão.

Tabela A1. 3 - Princípio ativo dos emulsionantes adicionados nas formulações HMN01, HMN02 e HMN03.

	Emulsionantes utilizados	Princípio ativo na PE (g)	Princípio ativo no reator (g)
HMN01	Emulsogen EPA 073	2,8	1,4
HMN02	Emulsogen EPN 287, Marlon A375 E Rewpol SBFA	2,7	1,9
HMN03	Marlon A375 E Rewpol SBFA	1,9	2,0

## Anexo 2 Resina alquídica

Na composição da resina alquídica utilizada (Tabela A2.1) ao longo do projeto são utilizados os ácidos gordos de *tall-oil* na sua síntese.

Tabela A2. 1 - Composição mássica da RAL utilizada.

Reagentes	Composição (% m/m)
Ácidos gordos do óleo tall-oil	78
Pentaeritritol e Anidrido Trimelítico	21
Xileno	1
<b>Total</b>	<b>100</b>

Apresenta um alto comprimento em óleo, o que é justificado pela alta concentração de ácidos gordos de *tall-oil* (78 %). Como poliácido é apenas utilizado o anidrido trimelítico e como poliálcool é utilizado pentaeritritol. Contrariamente à resina descrita anteriormente apresenta uma baixa concentração de grupos hidroxilo. A quantidade de xileno adicionada na sua síntese é muito reduzida e no final é removida através de vácuo, levando a um composto com 99 % de teor de sólidos. (Tabela A2.2)

Tabela A2. 2 - Características da RAL utilizada.

Características da RAL	
Percentagem de resíduos sólidos (%)	99
Índice de Acidez (mg KOH/g)	10
Comprimento em óleo (%)	84
Percentagem de grupos hidroxilo (%)	0,8
Massa molar média (g/mol)	3303

Na síntese da resina alquídica são utilizados ácidos gordos de *tall-oil*, notando-se na sua composição ácidos gordos saturados (esteárico) e insaturados (oleico, linoleico e linolénico). O ácido linolénico é não conjugado, enquanto o linoleico e o oleico são conjugados. Também há uma pequena percentagem de ácidos rosínicos e outros, cuja composição é desconhecida. (Tabela A2.3)

Tabela A2. 3 - Composição mássica dos ácidos gordos de tall-oil.

Ácidos	Características	Fórmula	Percentagem mássica (%)
Estearico	18:00	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH	3,0
Oleico	18:01	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	29,0
Linoleico	18:02	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	57,0
Linolénico	18:02	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	7,0
Ácidos rosínicos	---	---	1,8
Outros	---	---	2,2

A formulação da resina alquídica encontrada em literatura apresenta índice de acidez 8,5 e um teor em sólidos de 70 %. Tem uma concentração em ácidos gordos bastante inferior à utilizada e contrariamente mais grupos hidroxilo (Tabela A2.4).

Tabela A2. 4 - Composição mássica da RAL (Athawale e Nimbalkar, 2011).

Reagentes	Composição (% m/m)
Óleo sardinha	17
Óleo de linhaça	17
Glicerol	7
Pentaeritritol	6
Ácido benzoico	1
Anidrido ftálico	22
Xileno	30
<b>Total</b>	<b>100</b>

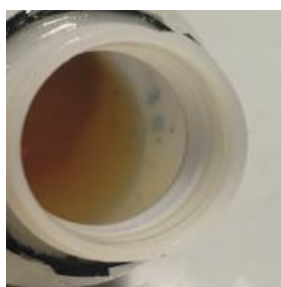


Figura A2. 1 - RAL

## Anexo 3 Estabilidade dos híbridos



Figura A3. 1 - Equipamento Coulter utilizado para diminuir o TMP (Beckman, modelo LS 230).

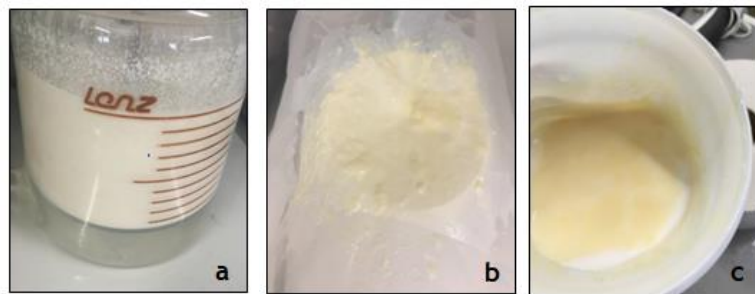


Figura A3. 2 - HC02: a) Polimerização, b) resíduo de filtração e um mês depois c) segregação da RAL.

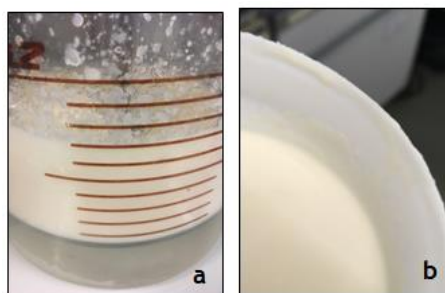


Figura A3. 3 - HC03: a) Polimerização e um mês depois b) segregação da RAL.



Figura A3. 4 - HC04: a) Híbrido após síntese e b) creaming.

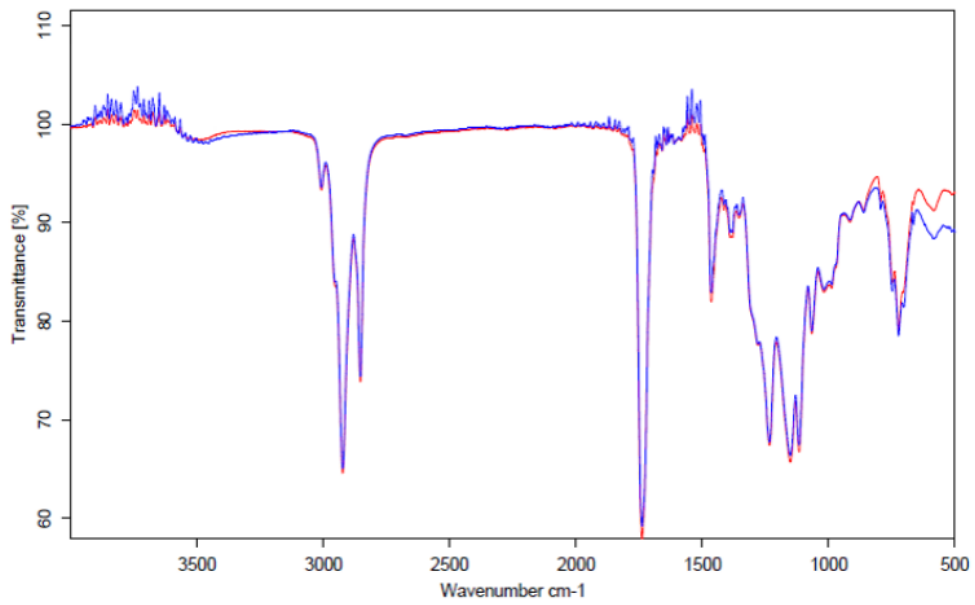


Figura A3. 5 - Espectro obtido através de IV do sobrenadante encontrado em HC03 (azul) sobreposto com o da RAL (vermelho).