
Mestrado Integrado em Engenharia Química

Estudo do efeito de variáveis críticas no desempenho de um homopolímero de Acetato de Polivinilo em emulsão aquosa, utilizado em adesivos para madeira

Dissertação de Mestrado

de

Sandrine do Carmo Gonçalves

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em



Orientadora na FEUP: Dr^a Diana Paiva

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



Departamento de Engenharia Química
julho 2019

Agradecimentos

Este estágio foi uma experiência muito desafiadora e enriquecedora que não seria possível sem o apoio e contribuição de várias pessoas às quais agradeço.

Gostaria de começar por agradecer à Dr^a Rosa Maria Barbosa, coordenadora na empresa, pela oportunidade, confiança e disponibilidade para me acompanhar durante este projeto. Acredito que a sua partilha de conhecimentos e exigência me fizeram ir mais longe e crescer enquanto profissional.

À Dr^a Diana Paiva, orientadora na FEUP, que sempre me recebeu de forma tão paciente e simpática, pelas sugestões e apoio.

Aos colaboradores do Departamento de Investigação e Desenvolvimento da H.B. Fuller. Em particular à Dr^a Helena Dionísio por todo o tempo que despendeu comigo, apoio, paciência e por sempre me ajudar a ultrapassar os obstáculos que surgiram. À Carla, Rui e Santos que tanto me ensinaram e animaram os meus dias no estágio. Sem esquecer claro a Raquel, Célia, Joaquim Serra, Patrícia, Daniela, Anabela, Filipe e Catarina pela constante boa disposição e simpatia.

Quero ainda agradecer a todas as pessoas que de alguma forma fizeram parte do meu percurso na FEUP. Aos meus amigos que sempre acreditaram em mim e me incentivaram a ir mais longe. Em particular, à Jéssica, Mónica, Miguel, Helena e Margarida. Obrigada pela paciência e pelas palavras amigas nos momentos mais difíceis. E ainda ao pessoal com quem partilhei tantas tardes e noites de estudo, bons e maus momentos na sala do DEQ.

E por fim, e mais importante, à minha família que respeitou a minha dedicação e me apoiou durante este projeto, como sempre me apoiou em tudo o que faço.

A Prof. Diana Paiva, orientadora desta dissertação, é membro integrado do LEPABE - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente Biotecnologia e Energia, financiado por: Unidade de Investigação UID/EQU/00511/2019 - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia - LEPABE - financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC); 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

Os adesivos sintéticos revolucionaram o desenho e produção na indústria do mobiliário, nos anos 90. Emulsões aquosas de poli(acetato de vinilo) com aditivos têm vindo a ser usadas como adesivos em aplicações industriais na madeira por ter bom desempenho e baixo custo.

Neste projeto foram testadas variações na formulação de um adesivo em emulsão aquosa de poli(acetato de vinilo) estabilizado com álcool polivinílico para aplicação na indústria da madeira padrão, com o objetivo de otimizar as suas características críticas e validar alternativas a matérias primas de fornecedor único.

No total foram caracterizados 15 produtos. As características analisadas foram divididas em características básicas (viscosidade de Brookfield, teor em sólidos, pH e aspeto do filme) e características complementares (temperatura mínima de filmificação, distribuição do tamanho de partícula, monómero residual, perfil reológico, força da colagem e estabilidade na armazenagem).

Deste projeto resultaram 6 formulações modificadas que cumprem os requisitos da empresa e dão resposta ao objetivo proposto, sendo que 3 das formulações resultantes desta tese poderão ainda ser validadas.

Palavras Chave (Tema): polímeros, polimerização em emulsão, adesivo, caracterização.

Abstract

Synthetic adhesives revolutionized the design and production in the furniture industry in the 1990s. Aqueous polyvinyl acetate emulsions have been used in the wood industry applications because of their good performance and low cost.

In this project were developed various formulations based on a reference aqueous polyvinyl acetate emulsion stabilized with polyvinyl alcohol for application in the wood industry. The variations were done in order to optimize critical characteristics of the adhesive and validate alternatives to the raw materials provided by only one supplier.

During this dissertation, 15 products were characterized to validate the performed modifications. The characteristics were divided into basic characteristics (solids content, pH and film appearance) and complementary characteristics (minimum film temperature, particle size distribution, residual monomer, rheological profile, bond strength and storage stability).

From this project, 6 formulations were successfully modified to meet the company requirements and fulfill the proposed objective. However, there are 3 other formulations that can still be validated.

Key words: polymers, emulsion polymerization, adhesive, characterization.

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.

Porto, 1 de julho de 2019

(Sandrine do Carmo Gonçalves)

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	1
1.3	Contributos do Trabalho	2
1.4	Organização da Tese	2
2	Contexto e Estado da Arte	3
2.1	Polimerização.....	3
2.2	Polimerização radicalar.....	4
2.2.1	Processos de polimerização radicalar	6
2.2.2	Polimerização em emulsão aquosa.....	7
2.2.3.1	Componentes da polimerização em emulsão	9
2.3	Adesivos	12
2.4	Adesão	14
2.5	Adesivos para madeira	15
3	Materiais e Métodos	17
3.1	Produção de adesivos à escala laboratorial	17
3.1.1	Matérias-primas	17
3.1.2	Processo de polimerização em emulsão	18
3.1.3	Parâmetro estudado em cada formulação.....	20
3.2	Caracterização.....	22
3.2.1	Viscosidade.....	22
3.2.2	Teor em sólidos.....	23
3.2.3	pH.....	23
3.2.4	Aspetto do filme húmido a 100 µm	24
3.2.5	Temperatura mínima de filmificação.....	24
3.2.6	Distribuição do tamanho de partícula	25
3.2.7	Monómero residual.....	25

3.2.8	Perfil reológico	26
3.2.9	Resistência à tração	26
3.2.10	Estabilidade na armazenagem.....	27
4	Resultados e Discussão.....	28
4.1	Análise das propriedades básicas	28
4.1.1	Viscosidade	28
4.1.2	Teor em sólidos.....	30
4.1.3	pH.....	31
4.1.4	Aspetto do filme húmido de 100 µm.....	31
4.1.5	Seleção de formulações com base nas propriedades básicas	32
4.2	Análise das propriedades complementares	32
4.2.1	Temperatura mínima de filmificação.....	32
4.2.2	Distribuição do tamanho de partícula	34
4.2.3	Monómero residual.....	35
4.2.4	Perfil reológico	36
4.2.5	Resistência à tração	39
4.2.6	Estabilidade na armazenagem	42
5	Conclusões	43
6	Avaliação do trabalho realizado.....	45
6.1	Objetivos Realizados	45
6.2	Limitações e Trabalho Futuro	45
6.3	Apreciação Final	46
7	Referências	47
	Anexo A - Classes de adesivos	50
	Anexo B - Tabela auxiliar para medições de viscosidade	51
	Anexo C - Cálculo do teor em sólidos	52
	Anexo D - Cromatografia gasosa	53
	Anexo E - Distribuição do tamanho de partícula.....	55
	Anexo F - Conversão da polimerização	57

Notação e Glossário

T	Temperatura	°C
η	Viscosidade	Pa·s
TS	Teor em sólidos	%
dp	Diâmetro da partícula	m
A	Área do pico	pA·s
Fr	Fator de resposta	
Q	Quantidade	ppm
t	Tempo	s
MR	Monómero residual	ppm
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento	s ⁻¹
G'	Módulo de armazenamento ou elástico	Pa
G''	Módulo de perdas ou viscoso	Pa
σ	Tensão	Pa
F	Força de tensão	N·mm ⁻²
v	Velocidade de rotação	rpm

Letras gregas

χ	Conversão	%
--------	-----------	---

Índices

i	Monómero
PI	Padrão interno

Lista de Siglas

VAM	Acetato de vinilo (<i>Vinyl Acetate Monomer</i>)
PVAc	Poli(acetato de vinilo) (<i>Polyvinyl acetate</i>)
PVAL	Poli(álcool de vinilo) (<i>Polyvinyl Alcohol</i>)
TMF	Temperatura mínima de filmificação
UV	Ultravioleta
LVER	Região linear viscoelástica (<i>Linear Viscoelastic Region</i>)
MW	Massa molecular (<i>Molecular Weight</i>)

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Este projeto teve como objetivo estudar o efeito da alteração da composição de uma formulação de um adesivo de poli(acetato de vinilo) com aplicação na indústria da madeira para melhorar algumas das suas propriedades críticas. Para isso, foram planeadas e testadas variações de uma formulação que procuravam responder a essas necessidades. As características dos produtos obtidos foram comparadas com as características do produto original.

Neste estudo, a compreensão do complexo processo de polimerização e das propriedades que cada componente pós-adicionado confere ao adesivo foi crucial. As características básicas (viscosidade Brookfield DV-E a 20 °C, teor em sólidos, pH e aspeto do filme) e características complementares, tais como temperatura mínima de filmificação, distribuição do tamanho de partícula, monómero residual, perfil reológico, força da colagem e estabilidade na armazenagem, foram analisadas para validação das modificações estudadas.

1.2 Apresentação da Empresa

A H.B. Fuller é uma empresa americana, com sede em Willow Lake, Minnesota, que se dedica ao desenvolvimento e produção de adesivos industriais, com instalações de produção distribuídas por diversos países. Fundada há 130 anos por Harvey Benjamin Fuller, tem desde então como objetivo principal criar adesivos inovadores e competitivos que respondam às necessidades dos clientes. O facto de desenvolverem e produzirem polímeros e adesivos em diferentes regiões do globo permite a transferência de tecnologia entre as diferentes regiões ainda que seja, por vezes, necessário adaptar as formulações e/ou processo às necessidades específicas de cada região.

A H.B. Fuller fabrica adesivos para aplicação em dispositivos eletrónicos, materiais de construção, embalagens, indústria da madeira, higiene, conversão de papel, têxteis, sector automóvel, sector médico, entre outros.

Para além de ser conhecida pela sua alargada gama de produtos destinados às mais variadas aplicações e por providenciar um atendimento personalizado, a H.B. Fuller é também conhecida pelas condições que oferece aos colaboradores, sendo a segurança e saúde no trabalho uma prioridade. Sempre preocupada com as comunidades locais em que se insere e com as gerações futuras, incentiva os colaboradores a participarem em diversos projetos de voluntariado e

promove medidas de consciencialização através de práticas empresariais sustentáveis, resultando na redução do seu impacto ambiental.

A instalação de Mindelo, Vila do Conde, Portugal, onde esta dissertação foi elaborada, desenvolve e produz quatro tipos de tecnologias: polímeros, colas termofusíveis (*hot melts*), adesivos de base aquosa e adesivos de base solvente.

1.3 Contributos do Trabalho

Este trabalho foi importante para o departamento de investigação e desenvolvimento da H.B. Fuller no Mindelo, pois contribuiu para melhorar as características críticas de um produto de acetato de polivinilo para a indústria da madeira. O aperfeiçoamento de produtos é essencial, uma vez que, o mercado dos adesivos é competitivo e dinâmico (Berce et al. 2017).

Acredito que a minha atitude crítica, dedicação e esforço contribuíram para atingir os objetivos deste trabalho, sendo este um projeto ambicioso, onde foi importantíssimo produzir e analisar a maior quantidade de produtos possíveis com diferentes formulações.

1.4 Organização da Tese

O presente trabalho é constituído por cinco capítulos. No primeiro capítulo são expostos os motivos para a realização deste projeto e a forma como se procurou responder aos objetivos. Com o segundo capítulo pretende-se apresentar o estado de arte sobre o assunto tratado nesta dissertação, onde se reúne conceitos teóricos necessários à compreensão do restante trabalho. No terceiro capítulo são descritos os materiais e métodos utilizados. O quarto capítulo consiste na exposição e análise crítica dos resultados obtidos na caracterização dos produtos. No quinto capítulo é apresentada uma síntese das conclusões deste projeto.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Polimerização

A polimerização é o processo em que moléculas de monómero formam sucessivas ligações para dar origem a moléculas, de maiores dimensões, designadas polímeros ou macromoléculas. Um polímero, ou macromolécula, é uma molécula de cadeia longa de átomos de carbono formada por um elevado número de unidades de repetição denominadas monómeros (Klein e Daniels 1997). O grau de polimerização traduz o número de vezes que o monómero se repete na cadeia polimérica permitindo constatar o comprimento da cadeia. Se o polímero for constituído por um número reduzido de unidades de monómero designa-se de um oligómero. A massa molecular pode ser obtida a partir do grau de polimerização e vice-versa. Quanto maior o grau de polimerização, maior a massa molecular do polímero (Ebewele 2000). Os polímeros podem ser classificados de diferentes modos. Baseado na sua composição, o polímero será um homopolímero se for constituído por apenas um tipo de monómero ou copolímero se for formado por mais do que um monómero (Jr. 1991).

De acordo com a estrutura química, os polímeros agrupam-se em polialcanos, polialcenos, polialcinos quando são compostos por ligações simples, duplas ou triplas, respetivamente, e heterocadeia quando contêm grupos funcionais. A cadeia polimérica pode apresentar configuração isotática, se todos os grupos constituintes estiverem orientados para o mesmo lado do plano, sindiotática, se houver um esquema regular e alternado desses grupos ou atática caso os grupos estejam orientados de forma desorganizada no plano. Os polímeros em emulsão têm habitualmente configuração atática (Fried 2014).

Os processos de polimerização podem ser classificados de acordo com a reação envolvida na formação do polímero, nomeadamente a polimerização por condensação e a polimerização por adição, também conhecidos por polimerização por reação gradual e polimerização em cadeia, respetivamente. Na polimerização por condensação, ou reação gradual, são formadas moléculas de subprodutos como resultado de reações entre grupos funcionais dos monómeros. Na polimerização em cadeia os polímeros são formados por adição de moléculas de monómero à cadeia polimérica através da reação com o grupo final reativo da molécula polimérica em crescimento. Neste caso o monómero é consumido de forma constante, à medida que o número de moléculas de polímero formadas aumenta. Assim, as moléculas de polímero com elevado grau de polimerização são formadas no início da reação (Ebewele 2000).

2.2 Polimerização radicalar

A polimerização radicalar é o método de polimerização em cadeia mais usado e é o único apropriado a sistemas aquosos, como é o caso da maioria das emulsões (Jr. 1991; Lovell 1997). A síntese do polímero por radicais livres decorre em três etapas: iniciação, propagação e terminação.

A primeira etapa começa pela formação de radicais livres que, posteriormente, reagirão com moléculas de monómero iniciando a polimerização (Lovell 1997). Os radicais livres são moléculas com átomos que contêm elétrons desemparelhados. Existem diversas formas de produzir radicais livres, mas, frequentemente, é através da adição de pequenas quantidades de componentes chamados iniciadores (Ebewele 2000). A formação de radicais livres a partir do iniciador pode ser promovida por ação do calor, denominando-se homólise, ou por reações de oxidação-redução (redox). Os iniciadores mais usados para gerar radicais livres por homólise contêm grupos peróxidos ou azo e, geralmente, formam radicais livres quando são sujeitos a temperaturas entre os 50 e 100 °C. As reações redox são a melhor opção para iniciar polimerizações a baixas temperaturas, uma vez que permitem uma boa taxa de formação de radicais livres sem recorrer a processos térmicos. Estima-se que apenas cerca de 60 % dos radicais livres contribuam efetivamente para o início da polimerização, sendo que os restantes são perdidos em reações laterais. Por esta razão é crucial ter em conta fatores que podem afetar a formação de radicais livres ou desativar os radicais formados, como por exemplo a seleção do monómero e do iniciador (Jr. 1991).

A iniciação prossegue com a reação entre os radicais livres primários, isto é, formados a partir do sistema iniciador, e a molécula de monómero dando-se início à polimerização. Dado que as moléculas de iniciador se decompõem de forma constante para formar radicais livres, as novas cadeias poliméricas também são formadas de modo constante. O radical livre reage com o monómero atacando a ligação dupla e a molécula de iniciador (R) pode formar ligação com o carbono ligado ao grupo funcional (Figura 2.1 a) ou com o carbono ligado ao grupo metilo (Figura 2.1 b). O radical livre reage com a ligação dupla do monómero, havendo o rearranjo dos elétrons de tal forma que o radical livre é transferido do iniciador para o monómero. O monómero deixa de ter uma ligação insaturada, transformando-se em unidade de repetição (Anderson e Daniels 2003; Lovell 1997).

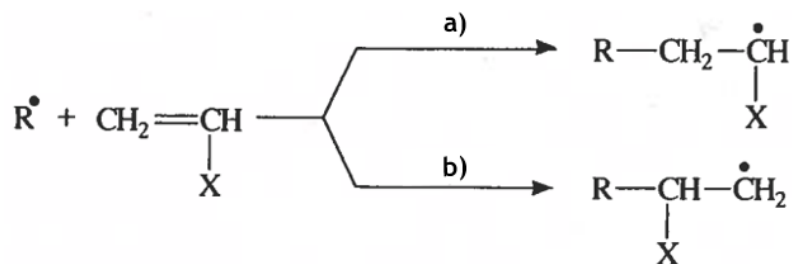


Figura 2.1 Reação entre o radical livre e uma molécula de monómero (adaptado de (Lovell 1997)).

As seguintes unidades de repetição são incorporadas no local onde se encontra o grupo final com radical livre ativo. A cada adição, o radical livre move-se até o novo terminal da cadeia em crescimento. Assim, um dos extremos da cadeia polimérica será um fragmento de iniciador e o outro continuará em crescimento. Este processo ocorre sucessivamente, sendo adicionadas milhares de moléculas de monómero em apenas alguns milissegundos. Com a incorporação de mais unidades estruturais, a molécula torna-se um oligómero radical ou polímero radical. Tal como na iniciação, esta etapa, nomeada de propagação, pode ocorrer de duas formas (Figura 2.2): cabeça-cauda e cabeça-cabeça. As ligações cabeça-cauda são as predominantes, por apresentarem uma configuração de mais baixa energia (Lovell 1997; Odian 2004).

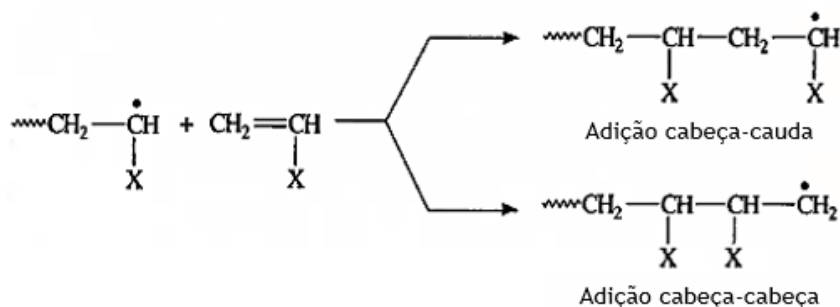


Figura 2.2 Mecanismos de propagação (adaptado de (Lovell 1997)).

Quando o centro ativo reage com outro radical livre, a fase de propagação termina e o crescimento da cadeia polimérica cessa. A terminação pode ser promovida através de três tipos de reações diferentes:

- 1) Reação com radicais livres do iniciador, sendo facilmente controlado se mantida uma baixa velocidade de adição de iniciador;
- 2) Combinação entre duas cadeias poliméricas em crescimento, reagindo através dos radicais livres, originando uma molécula de polímero em que ambos extremos são fragmentos de iniciador (Figura 2.3 a);
- 3) Dismutação, onde um hidrogénio é retirado de uma cadeia polimérica em crescimento por outra, dando origem a duas moléculas de polímero, uma com um grupo final saturado e outra com um grupo final insaturado, em que ambas moléculas resultantes apenas uma das extremidades é um fragmento de iniciador. (Figura 2.3 b)

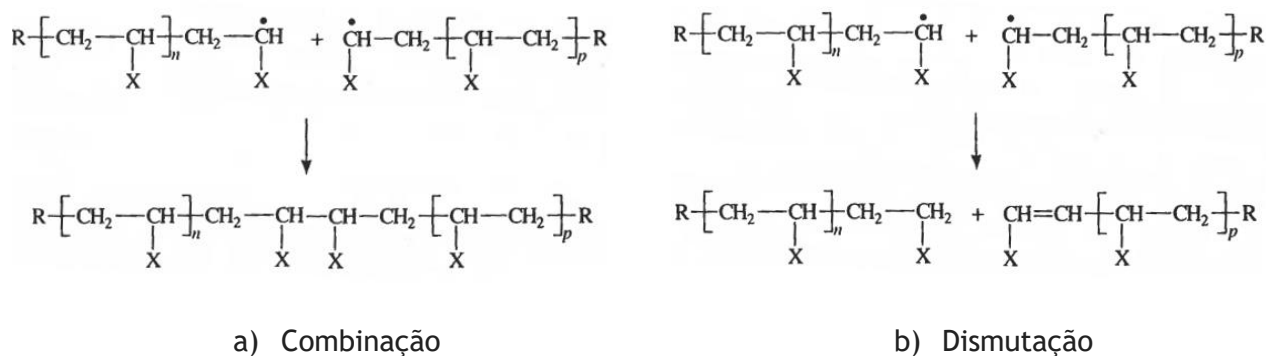


Figura 2.3 Reações de terminação (retirado de (Lovell 1997)).

A contribuição de cada uma destas duas reações depende do monómero e das condições de polimerização. Por exemplo, a dismutação deverá predominar em polimerizações a elevadas temperaturas, pois requer energia para quebrar as ligações químicas. Enquanto que, a combinação predomina a temperaturas mais baixas (Jr. 1991).

Durante as reações de transferência de cadeia, que também contribuem para a terminação, o radical é transferido para uma espécie desativada, como por exemplo monómero, polímero, molécula de solvente ou outras moléculas introduzidas com esse mesmo objetivo. Uma vez que não existe a criação ou destruição de radicais, o número de radicais mantém-se inalterado. O novo radical formado poderá ou não contribuir para o crescimento de outra cadeia polimérica. Quando ocorrem reações de transferência de cadeia, o crescimento das cadeias poliméricas termina precocemente e as partículas de polímero formadas apresentam uma cadeia de menor comprimento (Jr. 1991).

2.2.1 Processos de polimerização radicalar

Os quatro processos de polimerização por radicais livres mais comuns são polimerização em massa, polimerização em solução, polimerização em suspensão e polimerização em emulsão. Podem ser ainda divididos em homogêneos ou heterogêneos de acordo com o número de fases constituintes (Ebewe 2000).

A polimerização em massa é o sistema mais simples, sendo composto apenas por monómero(s) e iniciador com afinidade com o monómero. Este método apresenta uma elevada taxa de polimerização, por se tratar de uma mistura concentrada em monómero, gerando moléculas de polímeros com elevada massa molecular. Como consequência, a viscosidade do polímero aumenta, a agitação torna-se menos eficiente e a remoção de calor é prejudicada. Isto é um inconveniente e dado que a polimerização é exotérmica pode ocorrer autoaceleração. Por este motivo, geralmente é efetuada a baixas temperaturas e com baixas concentrações de iniciadores, tornando o processo demorado. Este é um processo extremamente reativo e pouco

usado. No entanto, permite produzir polímeros de elevada massa molecular com elevado grau de pureza (Jr. 1991; Lovell 1997).

A polimerização em solução consiste na mistura de monómero(s) e iniciador em solvente. O solvente permite manter uma viscosidade da mistura mais baixa, solucionando a dificuldade na transferência de calor na massa em reação e reduzindo a probabilidade de ocorrer autoaceleração. Como se trata de uma polimerização cuja mistura inicial é mais diluída, em relação ao processo anterior, a velocidade de polimerização e o grau de polimerização serão também menores. É bastante usada em polimerizações iónicas e por coordenação (Choi et al. 1998; Lovell 1997).

A polimerização em suspensão é constituída inicialmente por monómero(s) de baixa solubilidade, iniciador e outros componentes dispersos num solvente, habitualmente água. É fundamental proporcionar uma maior agitação e usar, mesmo que em pequenas quantidades, um agente de suspensão, coloides estabilizantes ou tensioativos, que permitem manter a suspensão e controlem a polimerização e uniformidade do produto. O monómero imiscível permanece disperso, na forma de pequenas gotas no meio de reação, com tamanhos na gama dos 0,1-2 mm de diâmetro. O iniciador encontra-se dissolvido no monómero e cada gota de monómero opera como se de um sistema de polimerização em massa se tratasse. O tamanho das gotas, bem como o facto de a água ser pouco viscosa e ter elevada condutividade térmica, favorece a transferência de calor e facilita a manipulação do sistema em caso de ocorrer autoaceleração. Este tipo de polimerização apresenta as vantagens de haver uma conversão completa da reação, permitir obter um produto com qualidade e facilmente purificado. Como desvantagem, as partículas resultantes, dispersas numa mistura instável, apresentam maiores dimensões (Asua 2007; Lovell 1997).

2.2.2 Polimerização em emulsão aquosa

A polimerização em emulsão é uma polimerização em cadeia com iniciação por radicais livres, que decorre num sistema aquoso heterogéneo com o(s) monómero(s), iniciador e um agente tensioativo. O produto resultante é uma dispersão coloidal do polímero, e pode adotar as seguintes designações: polímero em emulsão ou polímero coloidal (Ebewe 2000; El-Asser e Sudol 1997; Jr. 1991). A dispersão coloidal consiste numa mistura de componentes em que pelo menos um é insolúvel (Jr. 1991). Como o monómero é insolúvel em água, distribui-se em gotas. Quando adicionadas, as moléculas de tensioativo, organizam-se à volta da gota de monómero, formando micelas, onde a parte hidrofóbica da molécula de tensioativo fica voltada para o interior, e parte hidrofílica mantém-se em contacto com a água (Anderson e Daniels 2003; Arshady 1992; El-Asser e Sudol 1997; Gao 2019).

O modelo de nucleação micelar, proposto por Smith e Ewart, divide a polimerização em emulsão em três intervalos. O intervalo I é a etapa de formação de partículas por nucleação. Nesta fase

o número de partículas e a taxa de polimerização aumentam com o tempo. O intervalo II começa quando todas as micelas de tensioativo desaparecem. As gotas de monómero cedem moléculas para permitir que o crescimento das moléculas de polímero continue, enquanto a taxa de polimerização se mantém constante. No final desta etapa as gotas de monómero esgotam-se. Na última etapa, intervalo III, a taxa de polimerização diminuiu e o número de partículas mantém-se contante (Chern 2006; El-Asser e Sudol 1997; Gao 2019).

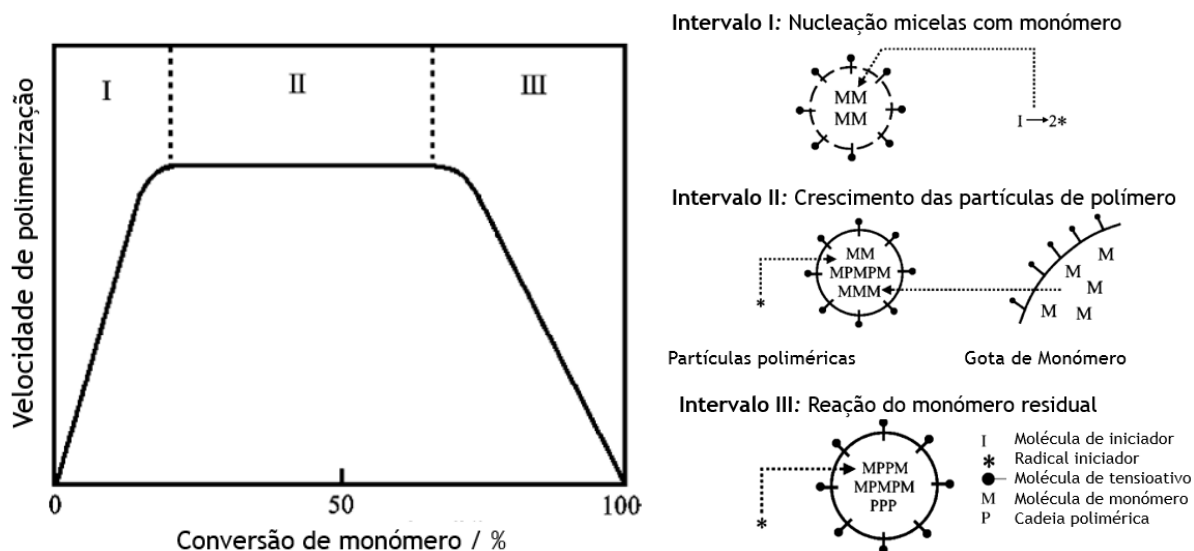


Figura 2.4 Evolução da taxa de polimerização. Representação do modelo de nucleação micelar de Smith e Ewart (adaptado de (Chern 2006)).

A teoria de Smith e Ewart descreve o mecanismo de polimerização em emulsão em sistemas onde o monómero é praticamente insolúvel em água. O acetato de vinilo distingue-se de outros monómeros usados em polimerização em emulsão por apresentar elevada solubilidade em água e baixa reatividade. Estas propriedades influenciam o mecanismo de polimerização, contribuindo para as reações de transferência de cadeia durante a polimerização. Para além disso, quando o álcool de polivinilo é utilizado como coloide protetor podem ocorrer enxertos ou reações de ramificação do álcool polivinílico nas moléculas de polímero. Estes fenómenos interferem significativamente na estabilização do polímero. Embora ainda sejam desconhecidos pormenores de como o álcool de polivinilo interage com as moléculas de polímero durante a reação de polimerização, sabe-se que este componente afeta a velocidade de polimerização e as propriedades finais do polímero tais como a massa molecular, viscosidade e morfologia das partículas (Carrà et al. 2005; Yilmaz 2013).

A polimerização em emulsão pode ser efetuada em processo batch, semi-contínuo ou contínuo. No primeiro, todos os componentes são adicionados ao reator no início da polimerização. A polimerização começa quando o iniciador é introduzido. De seguida, dificilmente se pode controlar a taxa de transferência de calor e a temperatura aumenta. Num processo semi-contínuo, pelo menos um dos componentes é adicionado continuamente. A forma como são

adicionados os diferentes constituintes da polimerização leva a diferentes perfis de nucleação de partícula e crescimento. Esta forma de polimerizar permite controlar melhor o processo, e ser manipulada de forma a obter uma determinada taxa de polimerização, taxa de formação e remoção de calor, do número de partículas, estabilidade coloidal e formação de coágulos, composição do copolímero e morfologia da partícula. Num processo contínuo, os componentes vão sendo introduzidos num tanque agitado e o polímero retirado à mesma velocidade. A vantagem de um processo contínuo é que há uma elevada taxa de produção e o polímero em emulsão obtido é uniforme (El-Asser e Sudol 1997).

2.2.3.1 Componentes da polimerização em emulsão

A água, monómero(s), tensioativo(s), iniciadores e soluções tampão, são os componentes essenciais de uma polimerização em emulsão. Todos os constituintes influenciam a velocidade de formação do polímero e as características do produto final, assim devem ser cuidadosamente escolhidos consoante a aplicação final. A água é frequentemente a fase contínua da polimerização em emulsão, ou seja, o meio em que os componentes estão dispersos. Geralmente é usada água desionizada, pois variações sazonais na dureza da água poderão levar a variações no tamanho de partícula resultante e provocar instabilidade durante a polimerização em emulsão (Klein e Daniels 1997).

Monómeros

Os diferentes monómeros apresentam diferentes estruturas químicas que terão impacto nas características do polímero final. Por isso, é essencial fazer uma escolha do monómero fundamentada nas propriedades que se espera obter. A resistência ao solvente pode ser um fator importante a ter em conta uma vez que alguns adesivos têm de ser resistentes a lavagens, infiltrações de água, entre outros. A dureza e flexibilidade são características importantes e dependem da temperatura de transição vítrea. A força coesiva dos polímeros pode ser potenciada com a reticulação interfacial ou intersticial, ensarilhamento, peso molecular, temperatura de transição vítrea e estrutura do monómero. Pode ainda ser do interesse do utilizador que o filme do polímero seja opaco, transparente ou que apresente propriedades óticas como fluorescência ou absorção da luz ultravioleta (Jr. 1991; Klein e Daniels 1997).

O formulador deverá certificar-se de que o monómero é compatível com os outros componentes e que se irá manter estável durante o bombagem e outras etapas críticas do processo. Para isso, é necessário estudar as propriedades da superfície e do coloide tais como a reatividade e solubilidade. A reticulação, propriedades da superfície e coloide advêm dos monómeros funcionais que normalmente são adicionados para promover a compatibilidade com pigmentos, a estabilidade reológica e aumentar a adesão e a estabilidade de congelamento-descongelamento do polímero (Klein e Daniels 1997).

As famílias de monómeros mais usadas são: butadieno-estireno-acrilonitrilo, etileno-cloreto de vinilo-acetato de vinilo, cloreto de vinidileno e acrilatos e metacrilatos. Na área dos adesivos as famílias de polímero mais usadas são poli(acetato de vinilo) e copolímero e copolímeros à base de polietileno, copolímeros acrílicos e copolímeros estireno-acrílicos (Klein e Daniels 1997).

Iniciadores

Como referido anteriormente, a iniciação pode ser promovida por iniciadores térmicos, isto é, constituintes que produzem radicais livres a partir da dissociação provocada pelo calor ou por iniciadores redox. Os iniciadores mais usados para gerar radicais livres a partir da homólise contém grupos peróxidos ou azo, que quando sujeitos a temperaturas entre os 50 e 100 °C, dão origem a dois radicais. Os iniciadores térmicos podem ter afinidade com a fase aquosa ou com a fase orgânica. O iniciador com afinidade para a água mais usado é o peroxidissulfato que se decompõe formando dois radicais livres aniônicos de sulfato. Iniciadores catiónicos não são frequentemente usados em polimerização em emulsão. A decomposição do peróxido de hidrogénio, solúvel em água e na fase orgânica, permite obter radicais livres não carregados. Iniciadores com afinidade para a fase orgânica dissociam-se e geram radicais livres dentro da partícula polimérica em crescimento. O peróxido de benzoíla e 1,1-azobis(isobutironitrila) são exemplos deste tipo de iniciador. A velocidade com que dão início à polimerização é semelhante à observada com iniciadores solúveis em água (Ebewe 2000; Jr. 1991; Klein e Daniels 1997).

Os sistemas redox são constituídos por um agente oxidante e outro redutor que reagem, formando radicais livres. Os pares peroxidissulfato-metabissulfito e peroxidissulfato-hidrossulfito são sistemas muito usados. Sistemas que contêm peróxido, ferro (sulfato de ferro II), e um agente redutor, como, por exemplo, formaldeído sulfoxilato de sódio são boas opções também. Hidroperóxido de tetrabutilo-ácido eritórlico e ferro(II)-peróxido de benzoíla são conjuntos redox solúveis em ambas as fases (Jr. 1991; Klein e Daniels 1997).

Estabilizadores coloidais

Os coloides são misturas com partículas submicroscópicas imiscíveis, de dimensões compreendidas entre os 500 nm e os 50 µm, que controlam a estabilidade do polímero em emulsão (Jr. 1991; Klein e Daniels 1997).

Os tensoativos são componentes com estrutura anfifílica que atuam através de um mecanismo de estabilização estérica. Organizam-se em micelas, local onde ocorre a nucleação, com a zona hidrofílica voltada para a água e a parte hidrofóbica voltada para dentro da micela onde se encontra o monómero. Assim, estabilizam as gotas de monómero mantendo a emulsão, estabilizando também o polímero durante a polimerização e o polímero final (Anderson e Daniels 2003). Também são responsáveis pela distribuição do tamanho de partículas no polímero

final, facilitam a incorporação de componentes como plastificantes, podem atuar como agentes de transferência de cadeia ou retardantes, e ainda, reduzem a tensão superficial, melhorando a molhabilidade do produto final e diminuindo a força motriz de coalescência. Geralmente, é usado entre 1 a 6% do peso do monômero; menores concentrações no caso dos tensioativos aniônicos e maiores nos não iônicos (Jr. 1991).

Existem quatro tipos de tensioativos: aniônicos, catiônicos, não iônicos e anfotéricos. Os aniônicos e catiônicos estabilizam as partículas de polímero em crescimento através de mecanismo eletrostático, repelindo componentes com a mesma carga. Os não iônicos e anfotéricos estabilizam através de um mecanismo de estabilização estérica. Os mais usados são os aniônicos e não iônicos, ou uma combinação de ambos (Anderson e Daniels 2003).

Os coloides protetores, são polímeros solúveis em água, que serão parcialmente absorvidos na superfície do polímero, originam estabilidade mecânica e química, prevenindo a coagulação por estabilização estérica. Por vezes, substituem os tensioativos e conferem estabilidade eletrolítica e ao congelamento-descongelamento. Este constituinte da formulação é muito importante em emulsões de poli(acetato de vinilo), poli(acetato do etileno-co-vinilo), e outros copolímeros do acetato de vinilo. No caso da homopolimerização de poli(acetato de vinilo) é frequentemente usado o poli(álcool de vinilo) formando enxertos nas moléculas poliméricas (Klein e Daniels 1997).

Os anti-espuma podem ser constituídos por óleos, minerais, compostos de silício e tensioativos. Quando não possuem tensioativos na sua constituição podem ser difíceis de dispersar e a compatibilidade com a restante formulação poderá ficar em causa (Jr. 1991).

Soluções tampão

A função dos componentes tampão é manter o pH constante. É essencial, uma vez que alguns monômeros podem tornar-se instáveis em determinadas gamas de pH. A polimerização a pH baixo pode levar a uma reticulação precoce e alterar a velocidade de decomposição do iniciador, alterando as propriedades finais do polímero (Jr. 1991).

Bactericidas e fungicidas

Os bactericidas têm como finalidade manter o produto livre de microrganismos. Para que o bactericida seja eficaz é necessário partir de um sistema limpo e mantê-lo assim. Geralmente são usados em pequenas quantidades. Os fungicidas, por sua vez, permitem manter o produto livre de fungos, formas de vida vegetal que decompõe materiais orgânicos e os convertem em alimento para o seu crescimento (Jr. 1991).

2.3 Adesivos

Os adesivos são substâncias capazes de unir materiais por ação de forças de adesão e coesão aplicadas nas superfícies (Gent e Hamed 2011).

Existem substratos muito finos ou de pequenas dimensões onde é impossível recorrer a fixadores mecânicos, como soldagem ou parafusos. Os adesivos podem ser aplicados em metais, plásticos, cerâmicas, cortiça, borracha e combinações de materiais, apresentando inúmeras vantagens em relação aos fixadores mecânicos. Os adesivos não provocam danos nas superfícies, a tensão exercida é distribuída uniformemente, unem materiais com diferentes formas, resistem à fadiga e cargas cíclicas, são eficientes e podem atuar também como isolantes de transferência de calor e de condutividade elétrica, e como amortecedores. Embora leves são muito fortes, são baratos e possibilitam junções com contornos suaves (Ebnesajjad 2008; Petrie 2000; Skeist e Miron 2011).

No entanto, também têm algumas desvantagens. Pode ser necessário efetuar tratamentos físicos, químicos ou ambos como preparação da superfície para potenciar a adesão. Tempos de cura e condições de aplicação, como pressões e temperaturas elevadas, tornam o processo mais lento e dispendioso. É de notar que, usualmente este tipo de produto tem um limite de temperatura de aplicação por volta dos 177 °C, que poderá ser considerada uma baixa temperatura em certos processos industriais levando à necessidade de arrefecimento (Ebnesajjad 2008; Petrie 2000).

Um único adesivo poderá ter diferentes classificações em conformidade com o modo de aplicação, solidificação, composição química, funcionalidade e estado físico.

Com base na sua funcionalidade o adesivo pode ser estrutural ou não estrutural. Os estruturais são muito resistentes e usados em colagens sujeitas a elevadas tensões de corte e em fixações de longa duração. São usados por exemplo na indústria aeroespacial. Por outro lado, os adesivos não estruturais, usados em fixações temporárias, são menos resistentes, como por exemplo na colagem de rótulos em embalagens ou em bancadas de madeira para cozinhas (Ebnesajjad 2008; Petrie 2000).

De acordo com a composição química os adesivos classificam-se em termoplásticos, termoendurecíveis ou elastómeros. Os termoplásticos são polímeros sólidos quando se encontram abaixo da temperatura de transição vítrea, facilmente amolecidos por ação do calor. Este tipo de adesivo solidifica por arrefecimento (Licari e Swanson 2005). Exibem estrutura molecular linear (Figura 2.5 a) ou ramificada (Figura 2.5 b) (Petrie 2000). Embora respondam à ação do calor, têm um número de ciclos de reaquecimento limite, uma vez que a exposição a repetidas mudanças de estado físico causa a degradação do material. Como não são reticulados, não são resistentes à fluência e deformam-se a temperaturas mais baixas. Com o tempo, o

adesivo sofre essas deformações mesmo a temperaturas mais elevadas e por esse motivo não são usados em aplicações estruturais. A falta de resistência aos solventes ou produtos químicos é outra característica que os diferencia dos termoendurecíveis.

Durante a polimerização, os termoendurecíveis sofrem reações irreversíveis onde as cadeias poliméricas interagem formando-se ligações covalentes. Este fenômeno denomina-se de reticulação (Figura 2.5 c). O resultado é um produto com uma estrutura química tridimensional. A rede reticulada resiste a amolecimento, ataques de solventes ou calor e torna o produto resistente à deformação elástica. Por causa das características que apresentam, a maior parte dos adesivos estruturais são formulados a partir de polímeros com uma estrutura molecular termoendurecível (Petrie 2000).

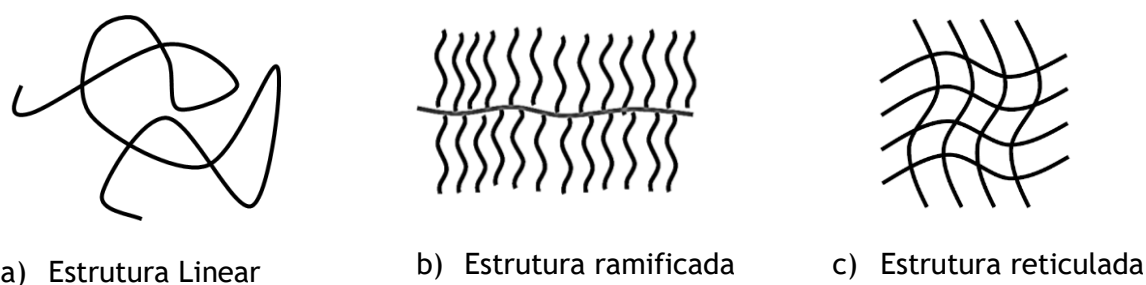


Figura 2.5 Diferentes estruturas poliméricas (adaptado de (Gao 2019)).

Elastômeros, são adesivos que podem sofrer extensão e compressão sem que ocorram deformações irreversíveis por possuírem uma boa capacidade de absorver energia. Assim, uma vez removida a carga, a forma inicial do produto é recuperada. Este tipo de adesivo divide-se ainda em termoendurecível ou termoplástico (Petrie 2000).

Os adesivos categorizam-se também com base no método de solidificação. Podendo ocorrer por reação química, arrefecimento ou simples evaporação de solvente ou água. Em alguns casos, podem até ocorrer diferentes métodos de solidificação em simultâneo (Petrie 2000).

A partir da sua finalidade o adesivo pode classificar-se através do tipo de substrato a colar (por exemplo adesivo metálico ou adesivo para madeira) ou pelas condições para as quais foi formulado (como adesivo resistente ao calor).

A forma de classificação mais superficial é a divisão dos adesivos em naturais ou sintéticos. Os adesivos com origem na natureza podem ser subprodutos animais ou agrícolas. Alguns adesivos de borracha natural, adesivos de caseína e amido são adesivos naturais. Exemplos de adesivos sintéticos são como poli(acetato de vinilo) e fenol formaldeído (Petrie 2000).

Atualmente, os adesivos são na sua maioria baseados em polímeros, que são considerados bons adesivos por apresentarem muitas características fundamentais na adesão. São produtos fluídos que possuem a capacidade de formar um filme sólido coesivamente forte. Além disso, podem ser adicionados aditivos para melhorar as suas propriedades adesivas ou outras propriedades de

acordo com a finalidade do produto (Petrie 2000). Estes componentes pós-adicionados podem contribuir para a estabilidade do polímero, resistência à radiação ultravioleta (UV), resistência à propagação de fungos e bactérias ou limitar a modificação reológica. De seguida, enumeram-se alguns componentes tipicamente adicionados a polímeros na produção de adesivos.

Agentes humectantes

Os agentes humectantes permitem manter a humidade retida no produto, atrasando a secagem da sua superfície, diminuindo a velocidade de endurecimento e aumentando o tempo aberto do adesivo. Assim, este componente possibilita o atraso da secagem da superfície do produto, evitando que se forme uma película de produto seco (Jaffe, Rosenblum, e Daniels 2011).

Plastificantes e coalescentes

Os plastificantes e coalescentes são aditivos que melhoram a capacidade das moléculas se movimentarem e reorganizarem, reduzindo a temperatura de transição vítrea e, consequentemente, a temperatura mínima de filmificação. A adição de um plastificante pode ser um processo difícil. Se não houver tensoativo suficiente, a incorporação do plastificante no produto pode estar comprometida. O plastificante aumenta o teor em sólidos (Jr. 1991).

Modificadores reológicos

Muitos clientes incluem nas suas especificações a viscosidade do produto. Por vezes também é requerido uma viscosidade a uma dada tensão de corte, a viscosidade em função da tensão de corte ou até o comportamento reológico. Por isso, pode ser necessário, acrescentar espessantes para aumentar a viscosidade do produto ou diluentes, que diminuem a concentração do produto, baixando a viscosidade (Klein e Daniels 1997; Petrie 2000).

Outros componentes

Podem ainda ser usados estabilizantes de calor e de radiação UV que adiam a deterioração com o tempo ou por ação do calor. Os antioxidantes são um exemplo de composto que permite evitar a degradação precoce do produto adiando a deterioração do produto (Jr. 1991).

As cargas são adicionadas para reduzir o custo do produto final. Geralmente, são uma matéria-prima barata e aumentam o teor em sólidos sem comprometer a qualidade do produto final, mas podem causar alterações nas propriedades físicas do mesmo (Coveny et al. 2002).

Existem ainda os pigmentos usados para conferir cor ao produto final quando necessário.

2.4 Adesão

As forças que mantêm as moléculas de adesivo unidas, são também as que unem o adesivo aos aderentes. Embora existam diferentes tipos de forças, as mais relevantes são as de natureza

física e química. As forças coesivas mantêm moléculas de um único material unidas, enquanto que as adesivas estão relacionadas com a junção do adesivo aos substratos (Petrie 2000).

As forças adesivas e coesivas derivam de interações moleculares primárias ou secundárias, respetivamente, de curto ou longo alcance. As forças covalentes, iónicas e metálicas fazem parte das forças primárias. Das forças secundárias ou de Van der Waals fazem parte as forças de dispersão, polares e ligações hidrogénio. No geral, as forças secundárias são mais fracas do que as primárias, no entanto é o tipo de força mais importante na adesão (Petrie 2000).

De forma a garantir o sucesso da adesão é necessário ter em consideração alguns fatores. Na escolha do adesivo é necessário ter em conta que substratos serão usados, qual o processo, finalidade e condições em que o produto irá ser utilizado. Habitualmente, esta seleção é feita considerando também a relação custo/desempenho por ser do interesse do produtor e do cliente (Dunky 2003; Rice 2011). Antes da aplicação é ainda necessário verificar que a superfície dos materiais, também denominados substratos, se encontra limpa para que o adesivo adira eficazmente (Ebnesajjad 2008).

O processo a ser usado deve ser adequado ao tipo de adesivo. A aplicação deverá ser efetuada sob as condições de pressão, temperatura e tempo indicadas para o produto escolhido. O adesivo deve estar no estado líquido de forma a molhar facilmente, movendo o ar presente na superfície dos substratos de forma a não haver espaços vazios. Uma molhagem eficaz da superfície é essencial para haver uma maior área de contacto entre os substratos e os adesivos (Ebnesajjad 2008; Petrie 2000; Skeist e Miron 2011).

Após a colagem, os substratos passam a designar-se aderentes. Depois de aplicado, o adesivo solidifica formando um filme (Petrie 2000).

2.5 Adesivos para madeira

A indústria do mobiliário tornou-se um grande consumidor de adesivos nos anos 90 quando os adesivos sintéticos surgiram e revolucionaram o desenho e produção da mobília (Bandel 1985; Stoeckel, Konnerth, e Gindl-Altmutter 2013).

Um adesivo usado como matéria prima na construção de mobília, deve ter ótimas propriedades adesivas, ser resistente, ter longa durabilidade, permitir o uso eficiente da madeira que é um recurso cada vez mais escasso e estar adaptado para ser usado em processos automáticos de elevada velocidade sem sofrer alterações no seu desempenho (Tout 2000).

Segundo a norma europeia EN 204 os adesivos termoplásticos não estruturais para madeira podem classificar-se em D1, D2, D3 ou D4, de acordo com a durabilidade da colagem, quando sujeita a diferentes condições de humidade que simulam diferentes tipos de exposição da madeira, como mostrado no Anexo A -.

Este estudo focou-se num adesivo termoplástico industrial baseado numa emulsão aquosa de poli(acetato de vinilo) polimerizado com álcool polivinílico do tipo D3.

As emulsões aquosas de poli(acetato de vinilo) estabilizadas com álcool de polivinílico têm vindo a ser usadas, desde há 50 anos, como os principais adesivos para componentes de madeira devido ao seu bom desempenho e baixo custo. Este tipo de adesivo seca rapidamente, não necessitando tempos de cura, e origina linhas de colagem invisíveis, no entanto, apresentam uma baixa resistência ao calor e a ambientes húmidos (Bandel 1985; Frihart e Hunt 2010; Tout 2000).

Os adesivos em emulsão de PVAc são, geralmente, aplicados aos substratos de madeira por um sistema de aplicação por rolos. A Figura 2.6 é um esquema representativo deste tipo de aplicação. Neste método, o rolo encontra-se parcialmente imerso no depósito de adesivo e, por rotação, transfere o adesivo para o substrato que contacta com o rolo pelo lado oposto. Desta forma, o adesivo é aplicado continuamente com a espessura determinada pelo rolo de pressão por onde passa o substrato. É crucial que a aplicação permita a distribuição uniforme de uma quantidade adequada do adesivo. Este método permite uma maior taxa de produção e uma aplicação uniforme (Ebnesajjad e Landrock 2015; Frihart e Hunt 2010).

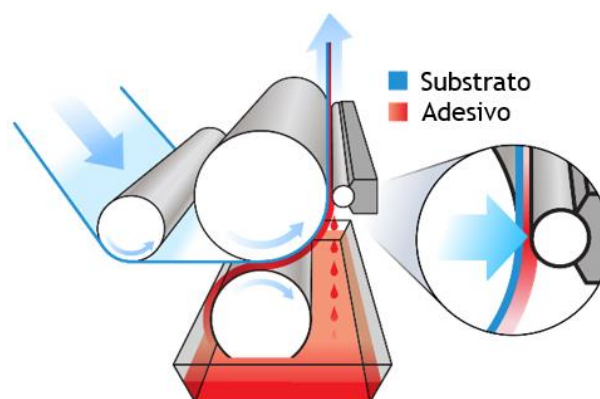


Figura 2.6 Esquema representativo da aplicação por rolos de adesivo no substrato (adaptado de (Buschman 2019)).

Depois de aplicado, os aderentes devem ser pressionados durante um determinado período, de forma a que toda a água seja removida, o contacto entre as superfícies e adesivo seja melhorado e problemas, como bolhas de ar, sejam evitados (Ebnesajjad e Landrock 2015; Pocius 2012).

3 Materiais e Métodos

3.1 Produção de adesivos à escala laboratorial

A produção dos adesivos e respetiva caracterização foram efetuadas nos laboratórios de investigação e desenvolvimento nas instalações da empresa H.B. Fuller. As polymerizações e adição de componentes pós-polimerização foram executadas de acordo com um procedimento onde estavam definidos todos os passos e as condições críticas do processo a seguir. Cada formulação foi produzida duas vezes e, nos casos em que os resultados não foram concordantes fez-se uma terceira polymerização tendo sido rejeitado o ensaio com maior desvio ao valor de referência.

3.1.1 Matérias-primas

O monómero utilizado foi o Acetato de Vinilo (Figura 3.1 a) que é um dos monómeros mais usado em polymerização porque proporciona excelentes propriedades adesivas, é barato, fácil de polymerizar e copolymerizar e é compatível com muitos outros componentes (Pocius 2012).



Figura 3.1 a) Molécula de acetato de vinilo; b) Unidade de repetição do álcool polivinílico.

O coloide protetor mais usado na homopolimerização do acetato de vinilo é o álcool polivinílico (PVAL) que para além de atuar como coloide protetor, age também como tensioativo, espessante, proporciona a formação de filme, controla o teor em sólidos, aumenta as propriedades de adesão, o tempo aberto, a tensão de rutura e a resistência à tração (Jaffe e Rosenblum 2011). As moléculas de álcool polivinílico (Figura 3.1 b) derivam do poli(acetato de vinilo), formando-se quando ocorre troca seletiva dos grupos acetato com grupos álcoois. Quanto maior for o número de grupos acetato substituídos, maior é o grau de hidrólise do álcool polivinílico e menos solúvel será em água (Santoemma 1992).

O homopolímero de referência tem na sua composição três álcoois polivinílicos totalmente hidrolisados de massas moleculares diferentes. Os coloides totalmente hidrolisados dão origem a moléculas de polímero com distribuição mais ramificada, havendo maior interação entre o acetato de vinilo e o álcool polivinílico. O produto resultante é mais estável. Os álcoois polivinílicos de maior massa molecular contribuem para uma maior viscosidade do polímero final (Jaffe e Rosenblum 2011; Shiraishi 1970).

Os coloides protetores foram adicionados à polymerização de duas formas distintas: numa solução com os três coloides que funcionará como sistema coloidal protetor na polymerização

e numa solução pós-adicionada com apenas um álcool polivinílico que contribui para a maquinabilidade do produto. O procedimento da preparação das duas soluções é semelhante e permitiu dissolver os componentes de elevado grau de hidrólise.

Para além destes componentes foram ainda usados na polimerização um sistema iniciador redox com maior afinidade com a água e um sistema redox com maior afinidade com a matéria orgânica. Plastificante, agente humectante e bactericida foram adicionados depois de terminada a polimerização e do produto ser arrefecido até uma temperatura pré-determinada.

As matérias primas usadas na formulação típica deste produto encontram-se apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 *Matérias primas da formulação de referência.*

Água desmineralizada	Sistema iniciador redox 1
Álcool polivinílico 1 (modificado)	Acetato de vinilo
Álcool polivinílico 2 (elevada MW)	Sistema iniciador redox 2
Álcool polivinílico 3 (baixa MW)	Agente plastificante
Anti-espuma	Bactericida
Solução-tampão	Agente humectante

3.1.2 Processo de polimerização em emulsão

Na polimerização em emulsão à escala laboratorial utilizou-se uma montagem experimental semelhante à apresentada na Figura 3.2. O estado de limpeza de todos os componentes foi verificado antes de cada utilização.

Todas as polimerizações foram realizadas num reator de vidro, como o que é mostrado na Figura 3.2, à pressão atmosférica. Para além do reator, fazia parte da instalação um condensador de refluxo simples, motor de agitação e agitador, bombas para dosear monómero e catalisador, banho termostático e termopar.

O procedimento típico de produção do adesivo em estudo começa com a preparação da solução de álcoois polivinílicos, dissolvendo-se todos os álcoois em água, juntamente com anti-espuma, a 92 ± 2 °C durante 2 horas. Depois da incorporação da solução-tampão, o reator foi arrefecido e a solução de álcoois polivinílicos foi analisada.

A solução de álcoois polivinílicos foi reintroduzida no reator com água. Iniciou-se a agitação do conteúdo do reator a 250 rpm. Aumentou-se a temperatura do banho termostático de forma a que a temperatura dentro do reator subisse até ao valor definido no protocolo experimental.

Nesta etapa é fundamental ligar a corrente de água que passa no condensador, uma vez que com o aumento de temperatura é possível haver vaporização dos componentes no reator.

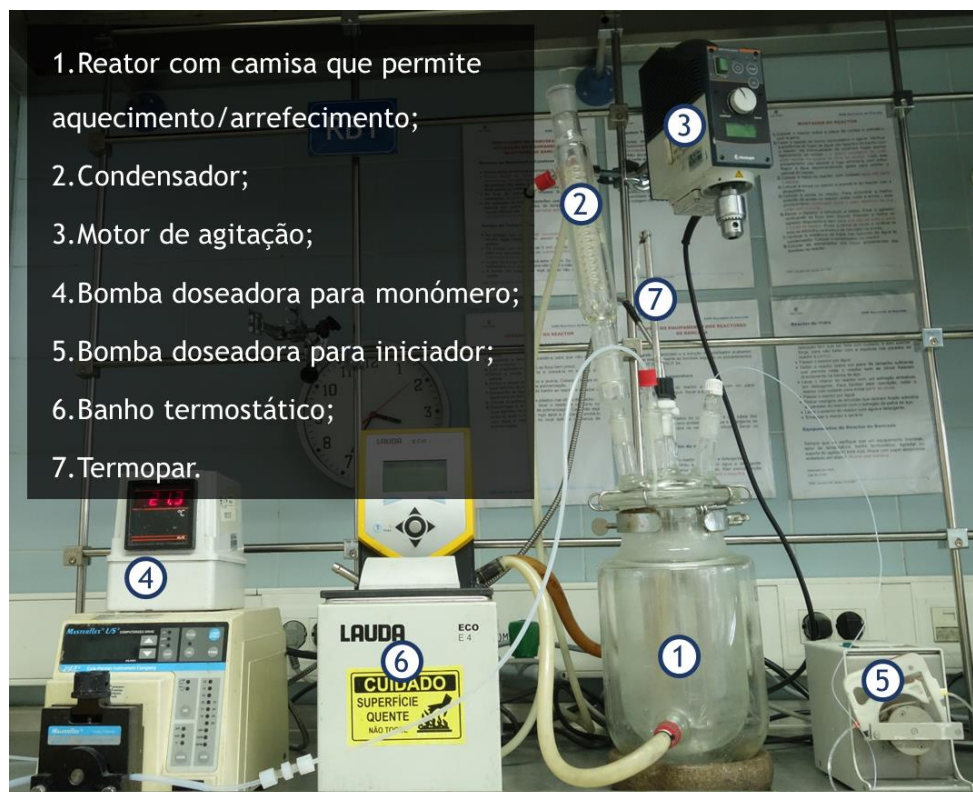


Figura 3.2 Montagem experimental à escala laboratorial.

Quando a temperatura no reator estabilizou, adicionou-se parte do sistema redox 1. Logo após, foi adicionada uma pequena percentagem de monómero, num curto intervalo de tempo, com o objetivo de melhorar o controlo da velocidade de polimerização. Depois de um período de homogeneização, iniciou-se a adição contínua do resto do sistema iniciador 1. A temperatura no reator deverá aumentar no início da introdução deste componente. Esperou-se que o reator atingisse a temperatura indicada no procedimento e iniciou-se a adição de monómero. Nesta fase do procedimento ambos sistemas são adicionados simultaneamente, sendo que a adição de monómero demorará cerca de 2,5 horas e a de parte do sistema iniciador 1 aproximadamente 3 horas. Enquanto estas duas matérias primas são adicionadas não há introdução de outros componentes no reator. Contudo, é importante monitorizar constantemente o processo garantindo que o monómero e iniciador são adicionados aos caudais e temperaturas pré-definidas. Quando a adição de todo o monómero termina aumenta-se a temperatura do banho termostático, e consequentemente, do interior do reator. Quando a adição da segunda parte do sistema iniciador 1 termina, o sistema fica em “digestão”, promovendo-se a reação do monómero que estivesse por reagir. Pela mesma razão, é adicionado outro sistema iniciador, solúvel com maior afinidade com a matéria orgânica, para potenciar tanto quanto possível a conversão do monómero. Quando termina o período de “digestão”, a polimerização é finalizada

e o produto arrefecido para serem incorporadas as restantes matérias primas. A solução pós-adicionada de coloide protetor (solução, com apenas um coloide, preparada com um procedimento idêntico ao de preparação da solução de álcoois polivinílicos), plastificante, agente humectante e bactericida são adicionados em conformidade com o protocolo, separadamente e com os devidos períodos de homogeneização.

3.1.3 Parâmetro estudado em cada formulação

O estudo foi iniciado com a polimerização em laboratório da formulação existente já produzida industrialmente que passou a ser o produto de referência.

Após a produção em laboratório do produto de referência, foram criadas formulações modificadas a partir da formulação original que procuravam responder ao objetivo deste trabalho. As variáveis estudadas nas diferentes formulações podem ser consultadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Parâmetros estudados.

Formulação	Parâmetro estudado
	Produto de referência produzido em laboratório com:
Ref. Lab.	- Razão de PVAL 1, 2 e 3 na solução de coloide protetor: 30:45:25 %; - Agente Plastificante 1.
Formulação 1	- Variação da razão de PVAL 1, 2 e 3 na solução de coloide protetor (30:57:13 %); - Redução de 53 % na quantidade de PVAL 2 na solução pós-adicionada.
Formulação 2	Alteração da ordem de adição das matérias-primas pós-adicionadas.
Formulação 3	Redução de 41 % na quantidade de plastificante 1.
Formulação 4	Redução de 47 % na quantidade de plastificante 1.
Formulação 5	- Substituição do plastificante 1 pelo plastificante 2; - Redução de 47 % na quantidade de plastificante.
Formulação 6	Aumento de 32 % na quantidade de humectante e diminuição de PVAL 3 na solução de coloide protetor em 26 %.
Formulação 7	Diminuição da quantidade total de PVAL na solução de coloide protetor em 10 %.
Formulação 8	Diminuição da quantidade total de PVAL na solução de coloide protetor em 20 %.

Tabela 3.2 Parâmetros estudados (cont.).

Formulação	Parâmetro estudado
Formulação 9	• Diminuição da quantidade total de PVAL na solução de coloide protetor em 30 %.
Formulação 10	• Variação da razão de PVAL 1, 2 e 3 na solução de coloide protetor (0:60:40 %).
Formulação 11	• Variação da razão de PVAL 1, 2 e 3 na solução de coloide protetor (30:62:8 %); • Diminuição da quantidade total de coloides em 10%.
Formulação 12	• Variação da razão de PVAL 1, 2 e 3 na solução de coloide protetor (30:64:6 %); • Diminuição da quantidade total de coloides em 20 %.
Formulação 13	• Variação da razão de PVAL 1, 2 e 3 na solução de coloide protetor (30:70:0 %); • Diminuição da quantidade total de coloides em 30 %.
Formulação 14	• Substituição dos PVAL 2 e 3 pelos PVAL 4 e 5, respectivamente.
Formulação 15	• Substituição dos PVAL 2 e 3 pelos PVAL 6 e 7, respectivamente.

Na formulação 1 foi efetuada uma redução da quantidade de solução de álcool polivinílico usado na solução de coloide protetor pós-adicionada e, de forma a equilibrar as características do produto final, a solução de coloides sofreu um ajuste na sua constituição, apresentando uma proporção de coloides distinta da observada na formulação de referência. A quantidade total de álcoois polivinílicos que fazem parte desta formulação é menor à quantidade usada na formulação de referência.

A formulação 2 distingue-se do produto de referência por ser produzido a partir de um procedimento com menor tempo de produção. Esta modificação foi efetuada no sentido de analisar a possibilidade de reduzir o ciclo de produção e, consequentemente, custos de produção.

Com as formulações 3 e 4 pretendeu-se estudar o efeito da quantidade de plastificante 1 na performance do produto, em relação à quantidade usada no produto de referência.

A formulação 5 foi fabricada com um tipo de plastificante quimicamente diferente (plastificante 2) e a quantidade usada deste componente foi aproximadamente metade da que

foi usada na formulação de referência. Com esta formulação pretendia-se validar uma nova matéria prima, reduzindo-se a quantidade de matérias primas usada.

A formulação 6 tem uma maior quantidade de agente humectante e uma menor quantidade álcool polivinílico 3 na solução de coloide protetor, por fazer parte do grupo de componentes que mais contribuem para o custo do produto.

As formulações 7, 8 e 9 apresentam uma menor quantidade total de álcoois polivinílicos na solução de coloides com o objetivo de reduzir a quantidade usada, uma vez que os coloides são as matérias primas que mais contribuem para o custo do produto.

A formulação 10 apresenta uma razão de álcoois polivinílicos 1, 2 e 3 na solução de coloide protetor distinta da razão usada na formulação de referência para permitir analisar o efeito da razão usada destes componentes no desempenho da colagem.

As formulações correspondentes aos produtos 11, 12 e 13 foram obtidas pela redução da quantidade total de coloides na solução coloidal, sendo que nestas formulações houve, também, um ajuste da proporção de cada coloide de forma a compensar os efeitos provocados pela redução da concentração da solução coloidal. Estas formulações foram criadas com o mesmo propósito das formulações 7, 8 e 9.

Nas formulações 15 e 16 os coloides 2 e 3 foram substituídos pelos conjuntos de coloides 4 e 5 e 6 e 7, respectivamente, tendo-se mantido a quantidade total de coloide dissolvido na solução e a proporção de coloides, com o objetivo de validar novos PVAL.

3.2 Caracterização

No final da produção de cada adesivo, realizou-se a caracterização do produto resultante, permitindo obter os dados necessários para analisar o efeito de cada alteração da formulação nas propriedades do produto final. Estas propriedades foram agrupadas em dois tipos: propriedades básicas (viscosidade Brookfield DV-E, teor em sólidos, pH e aspeto do filme) e propriedades complementares (temperatura mínima de filmificação, distribuição do tamanho de partícula, monómero residual, perfil reológico, resistência à tração e estabilidade na armazenagem). As primeiras são análises eliminatórias na caracterização do produto. As segundas são análises mais detalhadas que só se efetuaram para os produtos que foram selecionados após análise das propriedades básicas.

3.2.1 Viscosidade

A viscosidade quantifica a fluidez de um adesivo, isto é, a resistência que este oferece até começar a movimentar-se, e é um fator importante no processo de produção ou na aplicação (Carraher Jr 2003). Este parâmetro foi medido com o viscosímetro Brookfield DV-E. Este equipamento permite obter o valor da variação de viscosidade, apresentado em mPa·s, em

função da tensão de corte. A tensão de corte corresponde à velocidade de rotação da haste do viscosímetro (*spindle*), durante um curto intervalo de tempo, e varia com o tamanho da haste. A escolha da haste é feita com base na viscosidade do produto de acordo com uma tabela que relaciona cada haste com a gama de viscosidades que permite medir apresentada na Tabela B.1 no Anexo B -. Como os resultados obtidos são influenciados pelo tipo de aparelho usado, rotação da haste e temperatura, efetuaram-se todos os ensaios sob as mesmas condições. Cada ensaio teve a duração de 10 segundos e as amostras encontravam-se a $20 \pm 0,5$ °C estabilizadas num banho térmico a 20 °C. Os adesivos caracterizados apresentam viscosidades que variam entre 10000 mPa·s e 16000 mPa·s nas condições indicadas.

3.2.2 Teor em sólidos

O teor em sólidos representa a percentagem de não voláteis num produto. É um fator importante porque indica o grau de conversão da polimerização. Por outro lado, de uma perspetiva de aplicação uma maior quantidade de sólidos corresponde em geral a uma maior rapidez de colagem

O método usado para obtenção do teor em sólidos dos produtos polimerizados é descrito por 3 passos:

1. Pesar pratos de alumínio sem produto numa balança analítica;
2. Pesar uma quantidade padrão ($1 \pm 0,2$ g) de produto nos pratos e submetê-los durante 1 hora a uma temperatura de 105 °C;
3. Deixar os pratos no exsicador 30 minutos e voltar a pesar.

O valor do teor em sólidos é calculado através da Equação 3.1, onde a amostra seca é a diferença entre a última e a primeira pesagens, e o peso da amostra a diferença entre as massas medidas na segunda e primeira pesagens (Cognard 2005). No Anexo C - é apresentado, como exemplo, o cálculo do teor de em sólidos efetuado para uma das amostras produzidas.

$$TS (\%) = \frac{\text{massa da amostra seca}}{\text{massa da amostra}} 100 \quad \text{Equação 3.1}$$

Esta análise foi sempre realizada em duplicado, e os valores apresentados correspondem à média entre dois ensaios concordantes com uma diferença máxima de 0,5 %. Se os ensaios apresentassem uma diferença máxima superior à indicada, o ensaio teria de ser repetido. Neste tipo de produto, o valor de sólidos, geralmente, está compreendido entre 40 a 60 % (Bandel 1985).

3.2.3 pH

O pH é o logaritmo da concentração do ião H^+ e permite medir o grau de acidez. A corrosão dos metais que fazem parte do equipamento de produção, a cura do adesivo e a estabilidade de armazenagem são afetados pelo pH (Jr. 1991). As medições de pH foram efetuadas, de forma

muito simples, através de um elétrico de vidro. O processo consistiu em mergulhar o elétrico no produto que se pretende analisar e pressionar o botão que dava início à leitura. O pH dos homopolímeros em emulsão estudados deverá estar compreendido entre 4 e 5 (Corey, Draghetti, e Fantl 1977).

3.2.4 Aspeto do filme húmido a 100 μm

Para analisar o aspeto do filme, foram utilizados uma placa de vidro limpa e um aplicador de filme que permite espalhar um filme com a mesma espessura, neste caso 100 μm . Depois de aplicado, o filme é analisado e procede-se ao registo do que se observou. A cor, homogeneidade do filme e a presença de grumos (aglomerados de partículas) são as características registadas.

3.2.5 Temperatura mínima de filmificação

A temperatura mínima de filmificação (TMF) ou temperatura mínima de formação de filme (TMFF) é a temperatura para a qual se verifica a formação de um filme de adesivo contínuo e translúcido (Sewell 1998). A esta temperatura, ocorre a coalescência das partículas de polímero, isto é, a água evapora, as partículas poliméricas aproximam-se umas das outras, deformando-se e ocorre interdifusão. Este parâmetro é característico de cada adesivo.

Para determinar este valor, começou-se por espalhar um filme com 50 μm de espessura sobre a superfície metálica do equipamento MFFT-60 da marca Rhopoint Instruments. Esta superfície apresenta um gradiente de temperatura previamente selecionado. Depois de seco, analisa-se o aspeto do filme e determina-se com a ajuda da régua de medição a temperatura correspondente à zona de transição do aspeto do filme, sendo esta a TMF. Para temperaturas superiores à TMF observa-se um filme contínuo e translúcido. A temperaturas inferiores à TMF o filme é branco opaco como é possível observar na Figura 3.3.

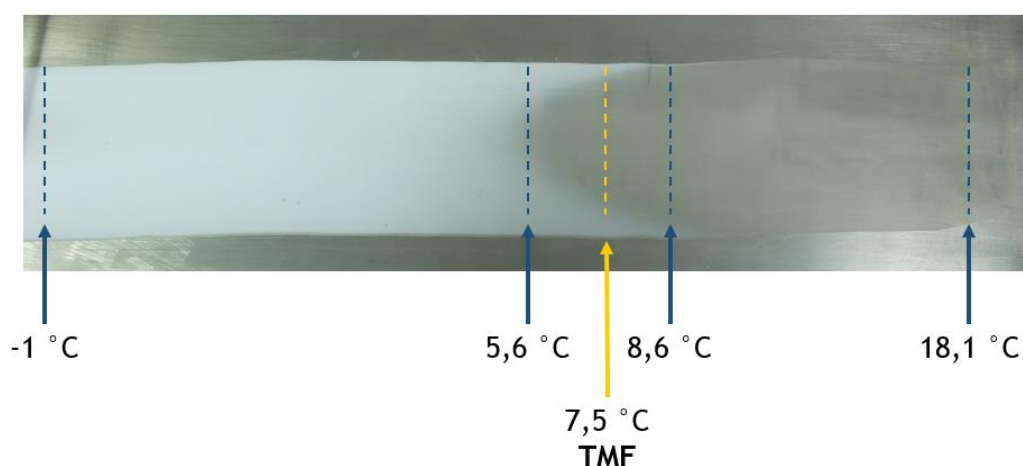


Figura 3.3 Medição da TMF.

Num homopolímero em emulsão de poli(acetato de vinilo) plastificado poderão ser obtidos valores entre -1 °C e 15 °C (Bandel 1985).

3.2.6 Distribuição do tamanho de partícula

O estudo da distribuição do tamanho de partícula é essencial, uma vez que o facto do polímero em emulsão poder conter partículas de diferentes tamanhos pode resultar em filmes não homogêneos e afetar o desempenho da colagem. Uma distribuição de tamanho de partícula ideal é aquela cujo pico é estreito e bem definido, onde a moda, média e mediana apresentam valores muito próximos.

A distribuição do tamanho de partícula foi obtida com o auxílio do aparelho Mastersizer3000 da companhia Malvern com uma unidade de dispersão Hydro MV associada. No dispositivo, um feixe de laser atravessa uma amostra dispersa e a variação angular da dispersão de luz é medida. O ângulo de difração é inversamente proporcional ao tamanho de partícula (Jr. 1991). A distribuição é calculada pelo programa computacional com base na teoria de dispersão de luz de Mie, assumindo que as partículas são esféricas e o resultado apresentado é a representação gráfica da distribuição dos tamanhos de partículas acompanhada pelo valor da moda, ou seja, o valor do tamanho de partícula que se repete numa maior percentagem da amostra. O equipamento gera 5 curvas por cada ensaio que permitem a avaliação da concordância dos resultados. Em emulsões deste tipo, geralmente, são obtidas distribuições achatadas e com moda de tamanho de partícula de aproximadamente 1 µm (Corey, Draghetti, e Fantl 1977).

3.2.7 Monómero residual

O monómero residual é a percentagem de monómero que não reagiu durante a polimerização. A presença de monómero no produto final indica que houve baixa conversão e pode alterar algumas propriedades fazendo, por exemplo, com que se torne mais pegajoso e ataque os substratos prejudicando a colagem. A exposição de trabalhadores ao monómero que ficou por reagir é desaconselhável por motivos de saúde, além disso o cheiro pode ser muito desagradável.

A técnica mais recomendada para quantificar o monómero residual é a cromatografia gasosa. A partir da observação do cromatograma é possível identificar os componentes pelo seu tempo de retenção. A análise da área ou altura dos picos permite quantificar os diferentes constituintes voláteis da mistura uma vez que existe uma relação de proporcionalidade com a concentração dos componentes na mistura. Este método é aprofundado no Anexo C -D. Depois de efetuada a calibração, o fator de resposta (F_R) é obtido. A quantidade de monómero residual (Q_i) é calculada através da Equação 3.2. que relaciona a quantidade de padrão interno (Q_{PI}) adicionada com as áreas dos picos obtidas (A_i e A_{PI}) e o fator de resposta (F_{RI}).

$$Q_i = \frac{A_i F_R}{A_{PI}} Q_{PI} \quad \text{Equação 3.2}$$

Para a determinação do monómero residual usou-se o cromatógrafo HP 6890 Series GC System da marca HP, e uma coluna de 30 metros, com 0,32 mm de diâmetro e com um filme com espessura 0,25 µm constituído por 5 % difenil e 95 % silicone-dimetil.

3.2.8 Perfil reológico

Conhecer o perfil reológico do produto é essencial para prever e otimizar o comportamento do produto durante a aplicação.

O perfil reológico de cada produto foi obtido com o reómetro rotacional Bohlin Gemini 50 da marca Malvern. Foram realizados ensaios de viscometria e oscilação. No primeiro tipo de ensaio ocorre a destruição da amostra, no segundo não. Nos ensaios de viscometria foi utilizada uma geometria de pratos paralelos de 40 mm de diâmetro. Para o varrimento oscilatório de tensão foi usada uma geometria cônica com um ângulo de 4° e 40 mm de diâmetro. Em cada ensaio é colocada uma pequena quantidade de produto no prato fixo inferior do reómetro. Em seguida, faz-se deslocar a geometria selecionada em direção ao prato fixo até uma distância pré-definida no software, limpa-se o excesso de amostra e atua-se no software para se iniciar o ensaio.

3.2.9 Resistência à tração

Os adesivos D3 são, de acordo com a norma EN 204, produtos adequados a colagens que resistem a frequente exposição de curta duração à água e/ou exposição a ambientes com elevada humidade ou ao exterior, mas não expostos a condições climáticas. Este tipo de produto é usado, por exemplo, em colagem de madeiras usadas em mobília para cozinha.

A resistência à tração do adesivo é caracterizada através de testes no dinamómetro que medem a força limite que poderá ser aplicada sem ocorrer a separação dos provetes. Para isso, os provetes de madeira faia são colados de acordo com a norma EN205. Esta complementa a norma EN 204 definindo critérios do procedimento, as dimensões e características dos provetes de madeira e da sua colagem, número de ensaios a realizar, bem como detalhes a ter em conta no manuseamento do equipamento. Depois de aplicado o filme de adesivo os provetes são unidos e submetidos a uma determinada pressão durante 2 horas, como mostrado na Figura 3.4. O tratamento dos provetes depois de efetuada a colagem varia com os diferentes efeitos físicos que se pretendam testar. Assim, são realizados ensaios com distintas condições de preparação e requisitos, estabelecidos na norma EN204 apresentados na Tabela 3.3.

A resistência da colagem à água é avaliada pela força de tensão de corte máxima ($F_{\text{máx}}$) obtida pela tração dos provetes de madeira colados no dinamómetro Z005 da marca ZwickRoell como é mostrado na Figura 3.5.

Tabela 3.3 Condições e requisitos dos ensaios de resistência à tração.

Condição	Condições de acondicionamento dos provetes	Resistência à tração
1	7 dias em atmosfera padrão ¹	$\geq 10 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$
2	7 dias em atmosfera padrão e 4 dias em água ($20 \pm 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$)	$\geq 2 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$
3	7 dias em atmosfera padrão, seguido de 4 dias em água ($20 \pm 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$) e 7 dias em atmosfera padrão	$\geq 8 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$

O teste de resistência à tração com calor é executado no mesmo equipamento. Neste ensaio os provetes colados deverão estar em atmosfera padrão durante 7 dias e ser submetidos a uma temperatura de $80 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ uma hora antes e durante o ensaio. As condições poderão ser consultadas na norma DIN 14257 (Watt91). Esta norma, usada praticamente apenas em adesivos do tipo PVAc (adesivos termoplásticos) sugere ainda que seja usado como referência um valor de força mínima de $7 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$, no entanto, não é obrigatório e por isso a norma não garante a qualidade do produto.

**Figura 3.4** Colagem dos provetes.**Figura 3.5** Teste de resistência à tração no dinamômetro.

3.2.10 Estabilidade na armazenagem

A estabilidade na armazenagem permite perceber qual o tempo de validade ou tempo de vida do produto embalado. Para avaliar esse tempo são efetuadas medições à viscosidade de todos os produtos com uma periodicidade definida, normalmente semanal, e estudada a sua evolução ao longo do tempo de armazenagem.

¹ ($23 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $50 \pm 5 \text{ \%}$ de humidade)

4 Resultados e Discussão

Neste projeto foram produzidos e caracterizados no total 32 produtos a partir de 16 formulações diferentes, incluindo a formulação de referência. Cada adesivo apresentava uma determinada modificação em relação à formulação original como descrito na secção 3.1.3. De seguida são apresentados e analisados os resultados obtidos para os diferentes produtos.

4.1 Análise das propriedades básicas

A análise das propriedades básicas foi efetuada em todas as amostras produzidas, sendo este o primeiro critério para aceitação/exclusão dos produtos. As propriedades básicas foram subdivididas em propriedades especificadas (viscosidade Brookfield DV-E a 20 °C, teor em sólidos e pH) e parâmetro de controlo (aspeto do filme).

Como enunciado anteriormente, a formulação original é uma formulação desenvolvida na empresa com uma especificação já definida. Assim sendo, a cada propriedade básica especificada corresponde uma gama de valores definida que o produto terá de cumprir. A especificação está apresentada na Tabela 4.1. Se para alguma propriedade especificada fossem obtidos resultados que não cumprissem o requisito teria de se proceder ao ajuste da mesma. Se tal não fosse possível o produto era rejeitado e as propriedades complementares não seriam analisadas.

O parâmetro de controlo obtido para cada produto é um parâmetro de aceitação/exclusão, mas não possui uma especificação. O filme dos produtos tem que estar isento de grumos (aglomerados de partículas).

Tabela 4.1 Especificação do produto

Viscosidade Brookfield (20 °C, haste 5, 20 rpm)	13000 ± 3000 mPa·s
Teor em sólidos	47 ± 2 %
pH	4,5 ± 0,5

4.1.1 Viscosidade

Um dos requisitos do produto é que a viscosidade esteja compreendida entre 10000 e 16000 mPa·s à temperatura definida. Quando um produto apresenta um valor de viscosidade superior ao limite máximo é possível fazer um ajuste com água, já previsto na formulação. Como a adição de água causa um decréscimo no teor em sólidos do produto é necessário calcular os sólidos que, em teoria, se obterá depois de efetuado o ajuste com a quantidade de água prevista, de forma a garantir que o teor em sólidos não se desvie da gama de valores

especificados. No caso de a viscosidade do produto ser inferior ao pretendido, a forma possível para retificar é através da mistura do produto com um produto de igual formulação, mas de maior viscosidade, dentro de limites que são definidos para cada caso. Este tipo de ajuste pode ser efetuado também num produto com viscosidade demasiado elevada, no entanto, laboratorialmente, opta-se pela adição de água dentro dos limites admissíveis, de forma a poder manter as duas amostras disponíveis para os ensaios seguintes.

No Gráfico 4.1 estão representados os valores de viscosidade médios entre duas amostras de igual formulação com viscosidades concordantes depois de serem efetuados ajustes.

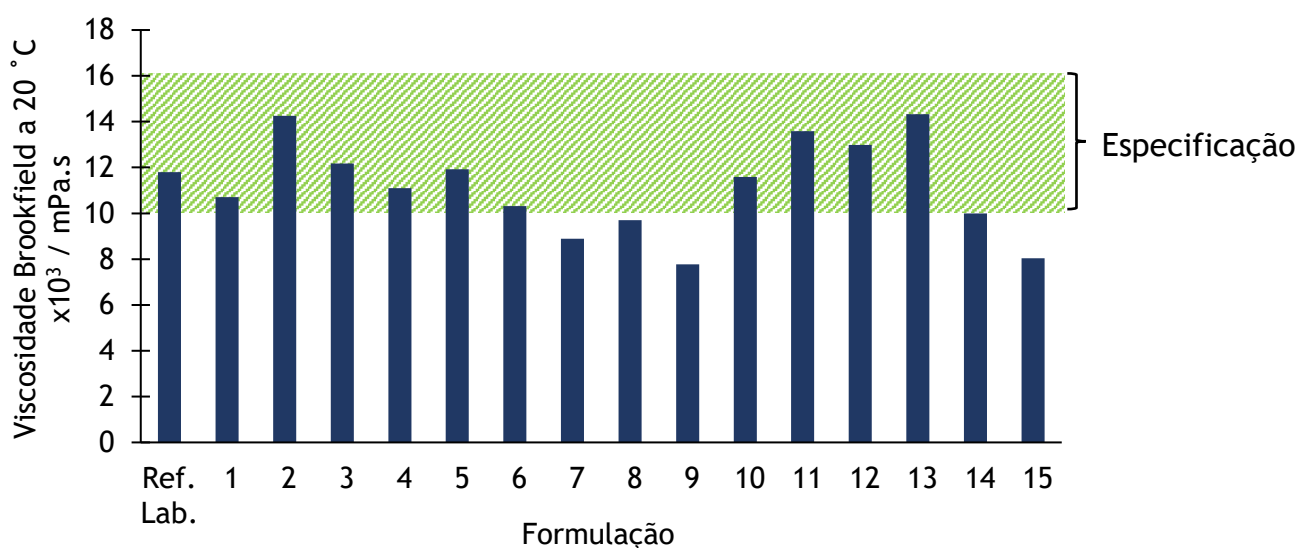


Gráfico 4.1 Viscosidade Brookfield DV-E a 20 °C.

O primeiro adesivo produzido foi da formulação Ref. Lab. designação dada ao produto de referência. Uma das amostras obtidas com esta formulação apresentava viscosidade de 15160 mPa·s dentro da gama de valores pretendida. Para a segunda amostra foi obtida a viscosidade 9000 mPa·s, valor que se encontra ligeiramente abaixo do limite mínimo de viscosidade especificado. Depois de calculado o valor de teor em sólidos teórico que a mistura das duas amostras apresentaria, decidiu-se misturar as duas amostras e homogeneizar para ajustar a viscosidade do produto de referência laboratorial. Excecionalmente, a viscosidade desta formulação corresponde à viscosidade do produto resultante da mistura, 11800 mPa·s.

Um dos adesivos produzidos a partir da formulação modificada 2 apresentava viscosidade elevada (24850 mPa·s) antes do ajuste e, por isso, procedeu-se ao ajuste deste parâmetro com água de acordo com o processo explicado anteriormente. Depois de efetuado o ajuste, a amostra apresentava uma viscosidade de 14840 mPa·s. No gráfico acima encontra-se representada a média entre o produto resultante do ajuste e a outra amostra produzida com formulação 2 que não sofreu ajuste.

Os produtos das formulações 1, 3, 4, 5, 6 e 10 revelaram viscosidades compreendidas na gama de valores esperada, como se pode verificar no Gráfico 4.1.

Os produtos com formulação 7, 8 e 9 fabricados com menor quantidade total de álcool polivinílico resultaram muito pouco viscosos. Estas formulações apresentavam menos cerca de 10 a 30 % da quantidade total de coloides usada na formulação de referência. Assim, verificou-se que a diminuição, mesmo que moderada, da quantidade total de álcoois polivinílicos no coloide protetor originou a diminuição da viscosidade do produto final que superava o que era esperado e os produtos ficaram fora de especificação. Por esse motivo deixaram de ser opções viáveis neste estudo, tendo sido excluídos.

As formulações 11,12 e 13 surgiram pela combinação de modificações efetuadas nas formulações 7, 8 e 9, respetivamente, e ajuste da quantidade dos PVAL na solução de coloide protetor como é possível observar na Tabela 3.2. Os produtos com estas formulações revelaram viscosidades dentro da gama de especificação e, ligeiramente, acima desta. Depois de ajustados com água os produtos com viscosidade superior ao limite especificado, calculou-se a média entre as duas amostras para cada formulação, sendo que todas apresentavam viscosidades dentro da gama especificada. Concluiu-se que as razões de PVAL estudadas são adequadas.

Nas formulações 14 e 15 foram testados diferentes PVAL. Os produtos com formulação 14 apresentaram viscosidades no limite inferior de especificação. Enquanto que os produtos da formulação 15 apresentaram viscosidade consideravelmente baixa. A formulação 15 ficou excluída deste estudo tendo-se concluído que os PVAL usados na razão considerada não permitem obter produtos aceitáveis.

4.1.2 Teor em sólidos

Os resultados da média de teor em sólidos efetuados entre dois resultados concordantes de produtos com a mesma formulação, depois de efetuados os ajustes necessários, encontram-se expostos no Gráfico 4.2.

Todas as formulações deram origem a produtos com teor em sólidos compreendido na gama de valores desejada.

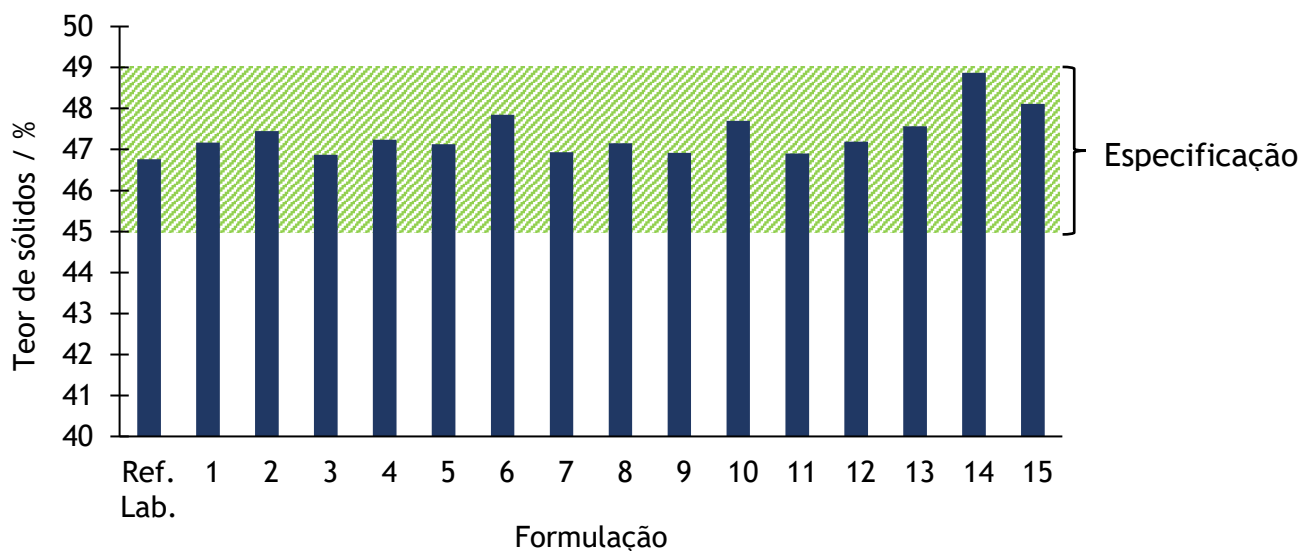


Gráfico 4.2 Teor em sólidos.

Da análise dos resultados obtidos concluiu-se que as modificações efetuadas não influenciam significativamente o teor em sólidos do produto resultante e, portanto, depreende-se que o grau de conversão da reação de polimerização não tenha sido afetado.

4.1.3 pH

No Gráfico 4.3 estão representados os resultados da média do pH entre produtos concordantes para cada formulação. Da observação deste gráfico, é possível constatar que as modificações efetuadas nos produtos não afetaram significativamente o pH, pois, todos os produtos apresentaram resultados dentro da gama de valores de especificação como era esperado.

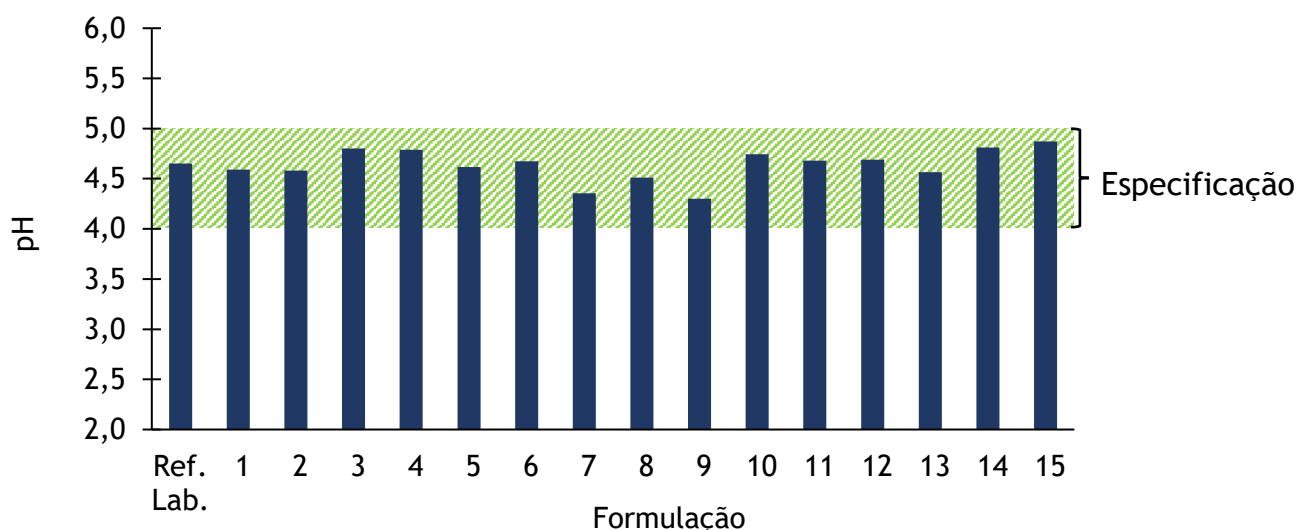


Gráfico 4.3 pH.

4.1.4 Aspetto do filme húmido de 100 µm

Todos as formulações apresentaram filmes brancos enquanto húmidos e aspeto translúcido depois da secagem. Em nenhum dos filmes se observou a presença de grumos. Concluiu-se assim

que as modificações efetuadas não interferiram com o aspeto do filme e que não houve aglomeração de partículas durante o processo de polimerização.

4.1.5 Seleção de formulações com base nas propriedades básicas

Depois de analisadas as propriedades básicas dos produtos, algumas formulações foram eliminadas do estudo por darem origem a adesivos com características básicas fora da especificação de viscosidade pretendida. Na seguinte tabela é evidenciado os produtos que foram qualificados de acordo com as análises das propriedades básicas e que passaram à etapa seguinte da validação.

Tabela 4.2 Tabela resumo de produtos validados e excluídos com base nos resultados das propriedades básicas.

Formulação	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Aceite	x	(...)	x	x	x	x				x	x	x	x	x	
Rejeitado		(...)					x	x	x						x

As formulações 7, 8, 9 e 15 foram excluídas por apresentarem viscosidades inferiores à gama de especificação.

O objetivo da modificação que deu origem ao produto 2 foi estudar uma pequena alteração do processo, que correspondia a uma alteração na ordem de introdução dos componentes pós polimerização, e que contribuiria para a diminuição do custo de produção. Como não era expectável que esta variação influenciasse significativamente as características complementares, foi decidido não continuar o estudo desta formulação que originou características básicas ótimas. A validação desta alternativa processual será alvo de trabalho futuro.

Assim, das quinze formulações em estudo foram seleccionadas dez (1, 3, 4, 5, 6, 10, 11, 12, 13 e 14) para a fase de validação final.

4.2 Análise das propriedades complementares

As propriedades complementares analisadas foram as seguintes: temperatura mínima de filmificação (TMF), distribuição do tamanho de partícula, monómero residual, perfil reológico, resistência à tração e estabilidade na armazenagem.

4.2.1 Temperatura mínima de filmificação

No Gráfico 4.4 estão expostos os dados obtidos nos ensaios de determinação da temperatura mínima de filmificação para a série de produtos seleccionados na fase anterior.

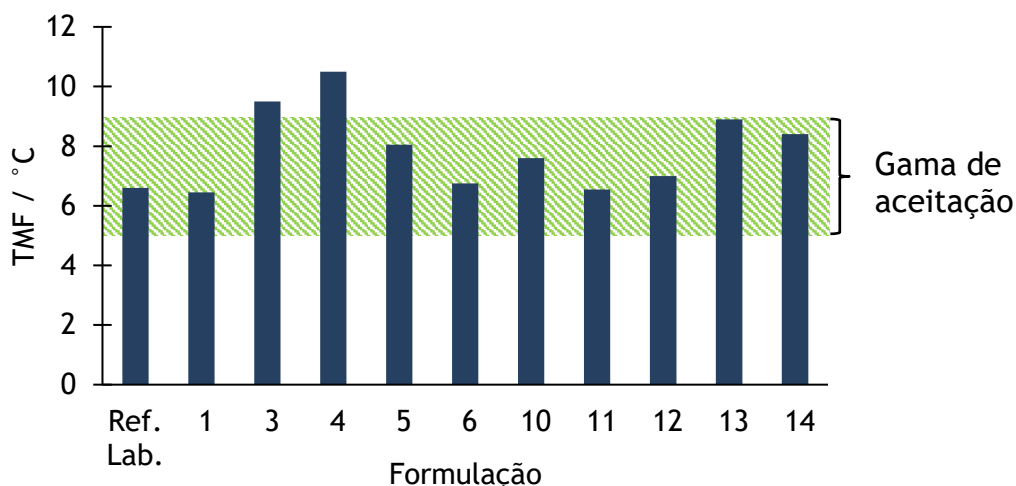


Gráfico 4.4 Temperatura mínima de filmificação.

Os valores de TMF aceitáveis para este tipo de adesivo e para a aplicação a que se destina variam entre 5 °C e 9 °C.

Os resultados obtidos mostram que, com exceção das formulações 3 e 4, todos os outros apresentam valores de TMF dentro do intervalo aceitável.

Verificou-se que os produtos das formulações 3 e 4 apresentavam temperaturas mínimas de filmificação superiores à gama de aceitação (7 ± 2 °C). Este aumento na TMF resultou da diminuição da quantidade de plastificante. Tal como referido anteriormente, a quantidade de plastificante tem impacto na TMF de um adesivo. Como se reduziu a quantidade deste componente comparativamente com a quantidade usada no produto de referência era de esperar o aumento da TMF. No entanto, o valor obtido está fora da gama de aceitação e, portanto, estes dois produtos foram excluídos do estudo.

O Gráfico 4.5 ilustra os resultados obtidos com o estudo da variação de plastificante (formulações 3 e 4) com o tipo de plastificantes (formulações 4 e 5).

A formulação 5, com igual quantidade de plastificante que os produtos da formulação 4, mas com um plastificante diferente (plastificante 2), apresenta uma TMF inferior. Estes resultados mostram que o plastificante 2 quimicamente diferente do plastificante 1 afeta o comportamento das partículas durante a formação do filme de forma diferente e é mais eficaz.

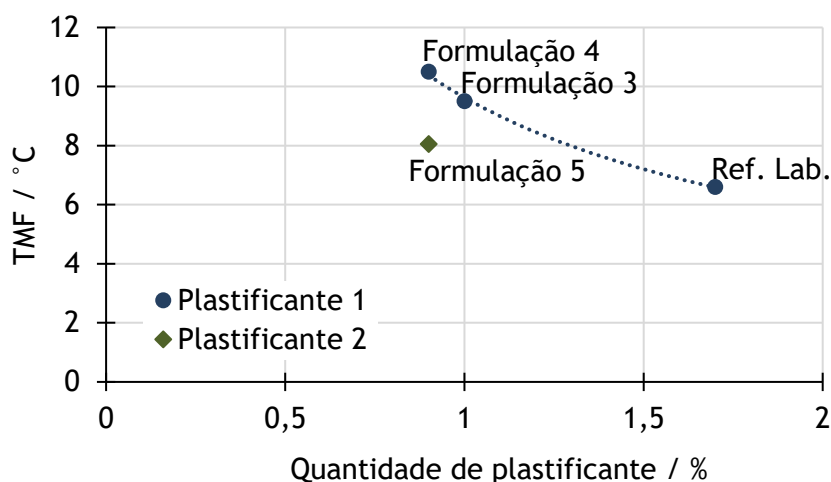


Gráfico 4.5 Efeito da quantidade e tipo de plastificante na TMF.

4.2.2 Distribuição do tamanho de partícula

As distribuições de tamanho de partícula obtidas são apresentadas no Gráfico 4.6.

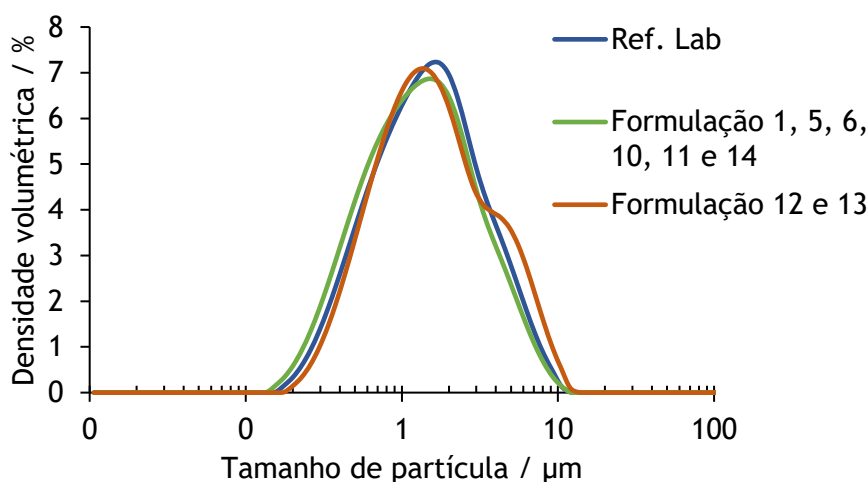


Gráfico 4.6 Distribuição do tamanho de partícula.

As curvas de distribuição de tamanhos de partículas obtidas para as formulações 1, 5, 6, 10, 11 e 14 são absolutamente coincidentes. A título ilustrativo é mostrada a curva obtida para a formulação 1 e que representa também as formulações 5, 6, 10, 11 e 14.

As distribuições de tamanho de partícula obtidas com os produtos das formulações 12 e 13, apresentam uma distribuição ligeiramente diferente, existindo partículas de tamanho maior, como é possível observar no Gráfico 4.6. Esta distribuição de tamanho de partícula é considerada normal e aceitável para a aplicação a que o produto se destina. Embora existam aplicações em que é fundamental obter uma distribuição de tamanho de partículas unimodal e estreita, para aplicações em substratos de madeira isso não é necessariamente crítico (Mariz, de la Cal, e Leiza 2011). E, neste produto em particular os ensaios de resistência à tração

permitirão concluir da vantagem ou desvantagem desta diferente distribuição de tamanho de partícula. Assim, tendo em conta que as modas obtidas, apresentadas na Tabela E.1, eram inferiores a este valor de referência e que o formato das curvas, embora bimodal, é semelhante ao formato da curva unimodal obtida com o produto de referência este tipo de distribuição não foi motivo de exclusão destas formulações.

4.2.3 Monómero residual

O valor máximo de monómero residual que é aceite para este tipo de produto e aplicação é de 2000 ppm, que corresponde a um grau de conversão de 99,5 %. Este valor máximo foi definido com base no processo e no efeito que este parâmetro tem sobre o desempenho do produto.

No Gráfico 4.7 estão representados os resultados de monómero residual obtidos e o limite máximo aceitável (linha verde). Para cada produto, os resultados foram obtidos pela média entre dois ensaios com resultados que diferem em menos de 10%.

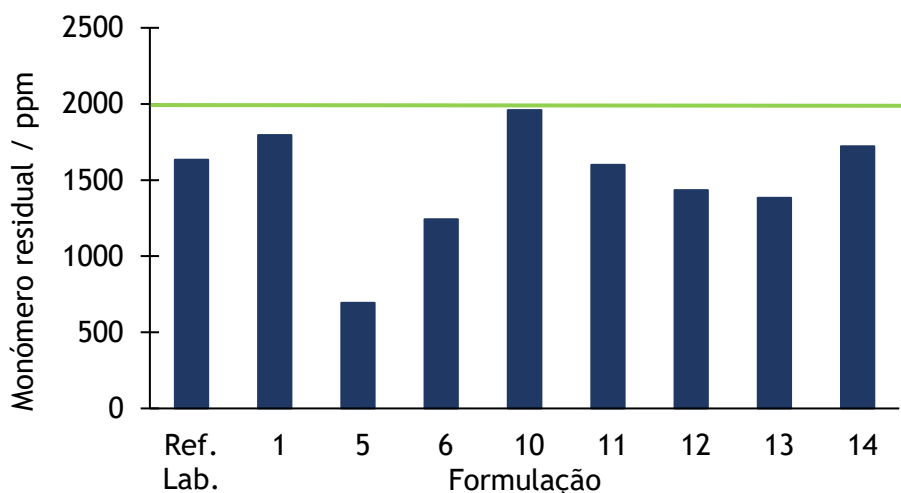


Gráfico 4.7 Monómero residual.

As variações de resultados de monómero residual podem ser atribuídas às condições da polimerização. Pequenos fatores fora do controlo do operador podem traduzir-se em diferenças nas condições da polimerização, fazendo com que a reação ocorra de forma mais ou menos extensa. Neste estudo, todas as amostras apresentam monómero residual abaixo do limite máximo admitido. De salientar o baixo valor obtido para a amostra 5, que mostra que é possível com esta formulação baixar o parâmetro de aceitação de monómero residual para um valor mais baixo, o que é sempre desejável.

Os resultados obtidos de monómero residual para os produtos encontravam-se abaixo do valor limite estipulado e, por isso, nenhuma formulação foi rejeitada com base neste parâmetro.

A partir dos resultados obtidos para este parâmetro e da Equação 4.1 calculou-se a conversão da reação de cada produto.

$$\chi (\%) = \frac{\text{massa de monómero inicial} - \text{massa de monómero final}}{\text{massa de monómero inicial}} 100 \quad \text{Equação 4.1}$$

Todos os produtos apresentados no gráfico obtiveram uma conversão superior a 99%. Os resultados do cálculo da conversão para cada produto encontram-se expostos no Anexo F -.

4.2.4 Perfil reológico

Para o estudo reológico foram realizados 3 testes distintos: a curva de viscosidade, a curva de tixotropia e as curvas de varrimento oscilatório de tensão. Para cada amostra foram realizados 2 ensaios com curvas concordantes entre si.

A análise da curva de viscosidade permite avaliar o comportamento do adesivo quando sujeito a diferentes taxas de cisalhamento, indicando se o produto é adequado para um certo tipo de aplicação. Na Figura 4.1 é possível observar que, para valores de viscosidade a baixas taxas de cisalhamento pode-se, por exemplo, estudar a estabilidade na armazenagem e para taxas de cisalhamento mais elevadas é possível analisar o comportamento do produto nas tubagens, bombagem e aplicação por rolos (Instruments 2019).

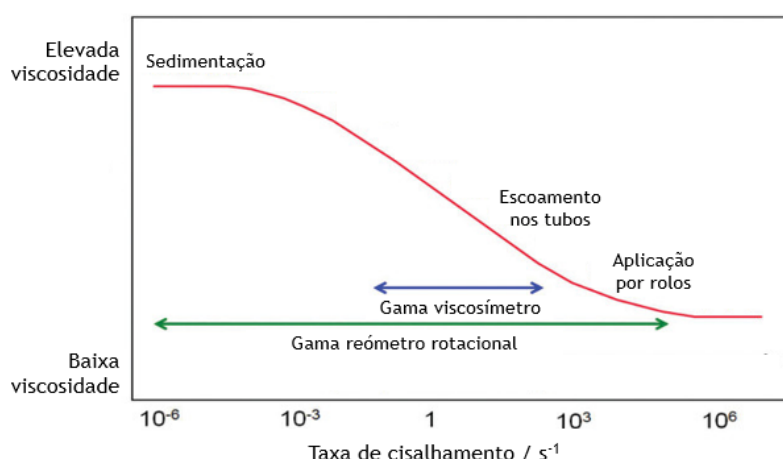


Figura 4.1. Variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento típica para diferentes tipos de aplicação (adaptado de (Duffy 2016)).

Os ensaios foram realizados numa gama de taxas de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) compreendida entre 1 e 1000 s⁻¹. Com este ensaio pretendeu-se avaliar o comportamento do adesivo na passagem em tubos (taxas de cisalhamento na ordem dos 100 s⁻¹) e durante a bombagem do adesivo (taxa de cisalhamento aproximadamente 1000 s⁻¹) (Jr. 1991).

No Gráfico 4.8 é possível verificar que todos os produtos apresentaram comportamento *shear thinning*, observando-se uma diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. As formulações 5, 10, 12 e 13 apresentam um comportamento semelhante ao verificado na formulação de referência. As formulações 1,6, 11 e 14 apresentaram um perfil semelhante, mas viscosidades mais baixas às observadas na formulação de referência em toda

a gama de taxas de cisalhamento. Neste trabalho o comportamento do produto durante a bombagem foi considerado o mais crítico, tendo todas as formulações apresentado a 1000 s^{-1} viscosidades próximas da obtida para a formulação de referência ($\eta \approx 2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$). Assim sendo, nenhuma das formulações foi excluída com base neste parâmetro.

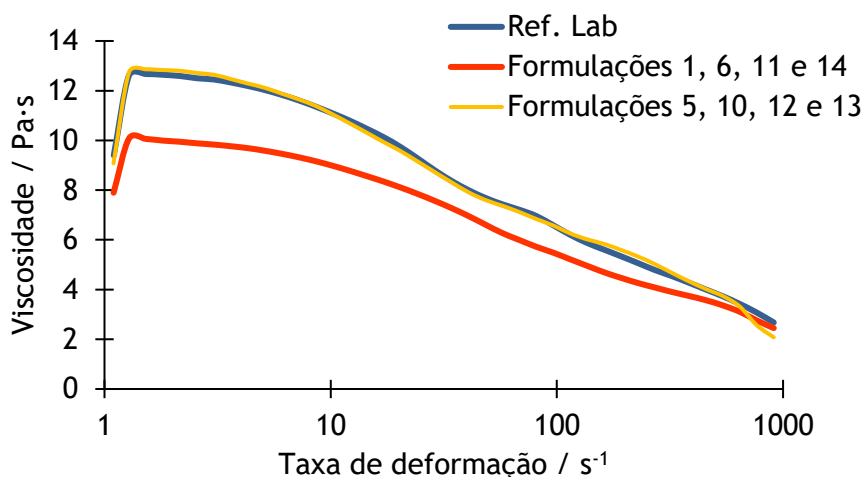


Gráfico 4.8 Perfis de viscosidade.

As curvas de tixotropia permitiram avaliar a recuperação do produto em termos de viscosidade depois de sujeito a taxas de cisalhamento elevadas ($\dot{\gamma} = 1000 \text{ s}^{-1}$).

O ensaio de tixotropia foi realizado em 3 intervalos: inicialmente o fluido é mantido a uma taxa de cisalhamento constante ($\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$) por um determinado período de tempo (representando o período de armazenagem), de seguida é submetido a uma taxa de cisalhamento constante mais elevada ($\dot{\gamma} = 1000 \text{ s}^{-1}$), simulando o processo de bombagem e, por fim, outra fase de repouso a baixas taxas de cisalhamento ($\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$) que permite perceber a recuperação da viscosidade em função do tempo.

No Gráfico 4.9 encontram-se representadas a curva de tixotropia obtida para a formulação de referência e a curva que representa o comportamento tipicamente verificado em todas as formulações. Todas as formulações apresentaram taxas de recuperação semelhantes à de referência, depois de submetido a uma taxa de cisalhamento de 1000 s^{-1} (equivalente a um processo de bombagem).

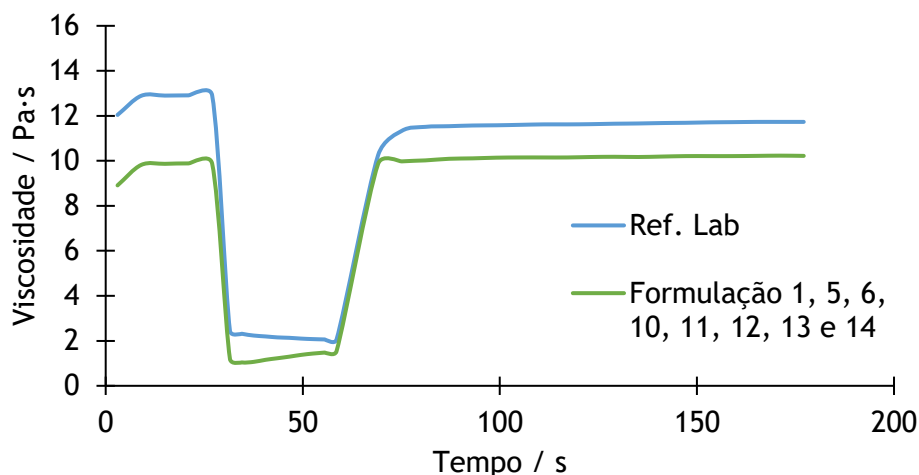


Gráfico 4.9 Perfis de tixotropia.

O último ensaio efetuado para avaliar o perfil reológico do produto, e o mais importante nesta aplicação, foi o de varrimento oscilatório de tensão. Neste ensaio foi avaliada a variação do módulo elástico (G') e módulo viscoso (G'') numa determinada gama de tensões a uma frequência constante. Os gráficos relativos a este ensaio apresentam tipicamente uma região linear viscoelástica (LVER), caracterizada pelos módulos G' e G'' serem constantes e paralelos numa determinada gama de tensões.

Se na zona linear viscoelástica, G'' for superior ao G' , então o material tem um comportamento de um líquido e flui livremente sem necessidade de aplicação de tensão para tal ocorrer.

Se neste ensaio o G' for superior ao G'' na LVER, o material tem um comportamento elástico na gama de tensões analisada e não flui livremente. Para fluir, o material necessita que seja aplicada uma determinada tensão, denominada *yield stress*, ocorrendo uma transição do módulo dominante, que passará a ser o viscoso (G''). Só a partir deste ponto é que o material fluirá livremente.

No Gráfico 4.10 é possível observar a evolução dos módulos elástico e viscoso com o aumento da tensão dos produtos em estudo. O comportamento do produto com formulação 1 é demonstrado no gráfico a título de exemplo. Este produto apresenta o comportamento que mais se distingue do comportamento do produto de referência, mas como é visível, esta diferença não é significativa e, por esse motivo, nenhuma formulação foi excluída com base nos resultados obtidos para esta propriedade.

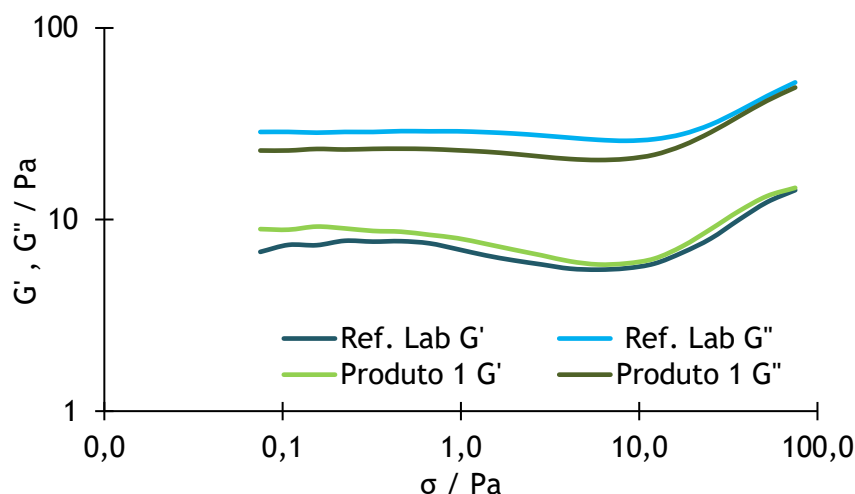


Gráfico 4.10 Curvas do módulo de elástico e do módulo viscoso.

A característica mais crítica na aplicação deste produto é que o módulo viscoso seja superior ao módulo elástico na LVER, não existindo, portanto, uma *yield stress*. Desta forma o produto não apresentará dificuldades, por exemplo, no escoamento das embalagens do produto até à máquina onde irá ser utilizado. O que se verificou neste trabalho é que todos os produtos apresentam o perfil desejado.

4.2.5 Resistência à tração

A resistência à tração da formulação 10 não foi analisada porque este produto apresentava um monómero residual próximo do limite máximo aceite. Não obstante, é aconselhado que esta formulação seja estudada mais aprofundadamente no futuro, uma vez que, a produção de uma maior quantidade de amostras para esta formulação pode permitir perceber se efetivamente a formulação dá origem a elevados teores de monómero residual ou se se tratou apenas de variações durante o processo de polimerização, uma vez que existem alguns parâmetros que não são possíveis controlar, como posição do agitador, posição do reator, a forma como reage ao aquecimento e arrefecimento, entre outros, que podem provocar diferenças consideráveis nos resultados.

Os ensaios com formulação 14 também não foram realizados. Neste caso, as amostras foram produzidas no final deste projeto. Como se tratava de ensaios demorados, não foi possível avaliar a resistência à tração desta formulação. No entanto, tendo em conta os resultados obtidos até esta etapa, recomenda-se que estes ensaios sejam realizados num trabalho futuro com o objetivo de validar as matérias desta formulação.

Foram efetuados ensaios de resistência à tração de acordo com as condições e requisitos D3 da norma EN 204 referenciados no capítulo 3.2.9.

No Gráfico 4.11 estão representados os resultados de resistência à tração obtidos para as formulações 1, 5, 6, 11, 12 e 13 quando os ensaios eram realizados com a condição 1.

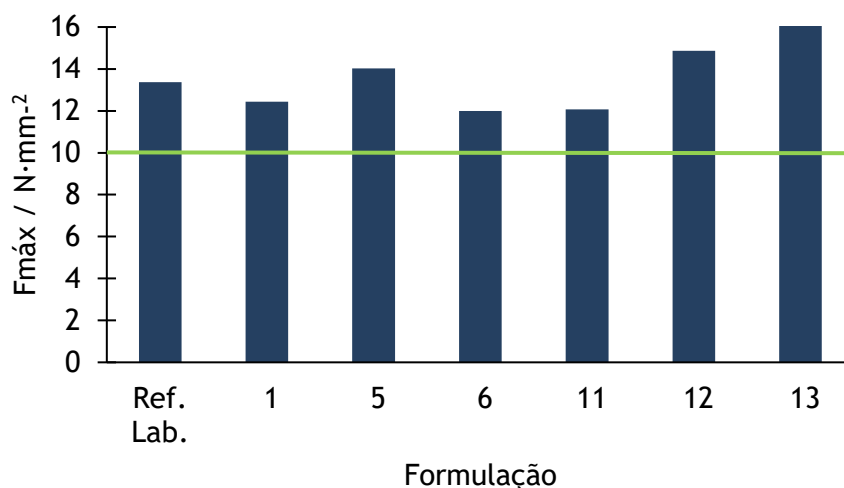


Gráfico 4.11 Resistência à tração (condição 1).

Todos os resultados obtidos estão acima do requisito da norma (representado a verde) evidenciando o bom desempenho de colagem de todas as formulações testadas com acondicionamento dos provetes 7 dias em atmosfera padrão. Os produtos das formulações 5, 12 e 13 destacam-se por apresentarem os maiores valores de resistência à tração. As variáveis estudadas nestas formulações foram o tipo de plastificante e o aumento da percentagem de PVAL 2 com respetiva diminuição da percentagem de PVAL 3 na solução de coloide protetor.

No Gráfico 4.12 encontram-se representados os resultados obtidos para a condição 2. A norma EN 204 define um valor mínimo de 2 N·mm⁻² para o produto estar conforme. No entanto, por experiência adquirida ao longo de décadas, a empresa sabe que no laboratório os valores que se obtêm para este ensaio são sempre inferiores sendo que o critério interno de aceitação é de 1,2 N·mm⁻². É também do conhecimento da empresa, que amostras que apresentam valores de 1,2 N·mm⁻² obtêm certificação D3 quando submetidas a certificação externa, como é o caso do produto produzido industrialmente e que corresponde à formulação de referência.

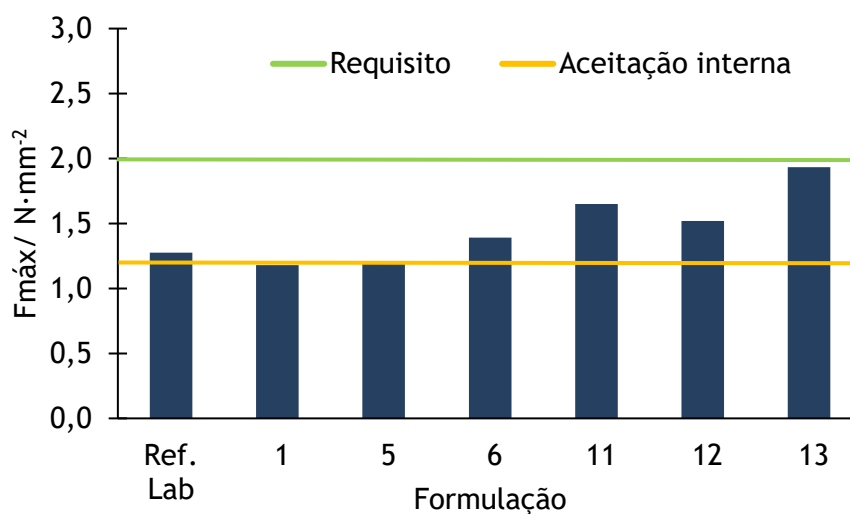


Gráfico 4.12 Resistência à tração (condição 2).

Tal como esperado os resultados obtidos eram inferiores ao especificado pela norma EN 204, e todos os valores obtidos são superiores a $1,2 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ e superiores ao valor obtido para o produto de referência. Os produtos resultantes das formulações 11 e 13 apresentaram os maiores valores de resistência à tração. As variáveis estudadas nestas formulações foram o aumento da razão de PVAL 2 e diminuição da quantidade total de coloide.

Os resultados de resistência à tração de cada formulação para o ensaio realizado de acordo com a condição 3 para adesivos D3 da norma EN 204 estão representados no Gráfico 4.13.

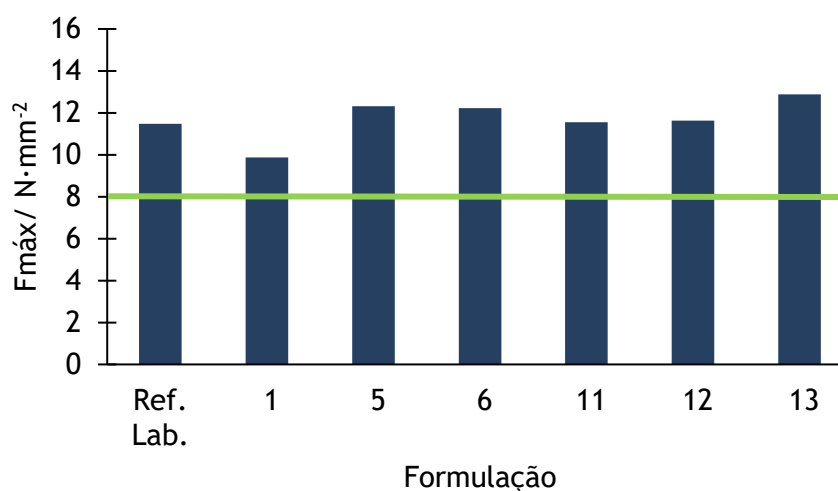


Gráfico 4.13 Resistência à tração (condição 3).

Todos os produtos testados apresentaram resultados acima do requisito para esta condição (representado a verde). As formulações 5, 6 e 13 apresentaram uma melhor resistência à tração, embora esta diferença não seja significativa.

O último ensaio realizado baseou-se na norma Watt 91, explicado na página 38, que recomenda usar como valor de referência uma resistência de tração superior a $7 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ (representada pela linha verde no Gráfico 4.14). Este ensaio visa determinar a resistência à tração quando a colagem é sujeita a temperaturas de 80°C .

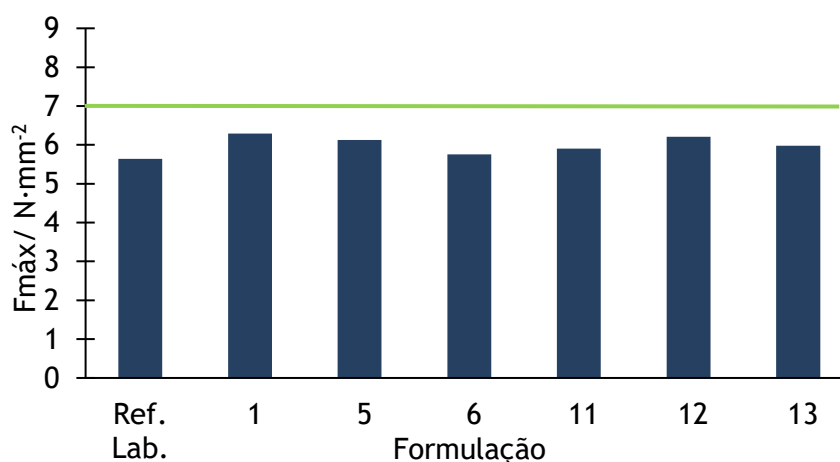


Gráfico 4.14 Resistência à tração (de acordo com a Watt 91).

O Gráfico 4.14 mostra que os resultados se encontram compreendidos entre 5,5 e 6,5 N·mm⁻². Assim, concluiu-se que as modificações testadas originaram valores semelhantes aos obtidos para o produto de referência.

Considerando os resultados obtidos nas quatro condições mencionadas é possível concluir que as formulações 5, 12 e 13 apresentaram um desempenho de colagem superior ao da amostra de referência. São, por este motivo, as formulações mais promissoras.

4.2.6 Estabilidade na armazenagem

A estabilidade na armazenagem é avaliada através da medição da evolução da viscosidade Brookfield DV-E a 20 °C ao longo do tempo. No decorrer deste projeto a viscosidade dos produtos foi medida periodicamente. Mudanças drásticas de viscosidade neste período seriam motivo de exclusão do produto. Esta avaliação tem de ser continuada para permitir avaliar o prazo de validade do produto. No Gráfico 4.15 encontram-se representados os resultados da viscosidade, em função do tempo, determinados durante o tempo de armazenagem à temperatura ambiente.

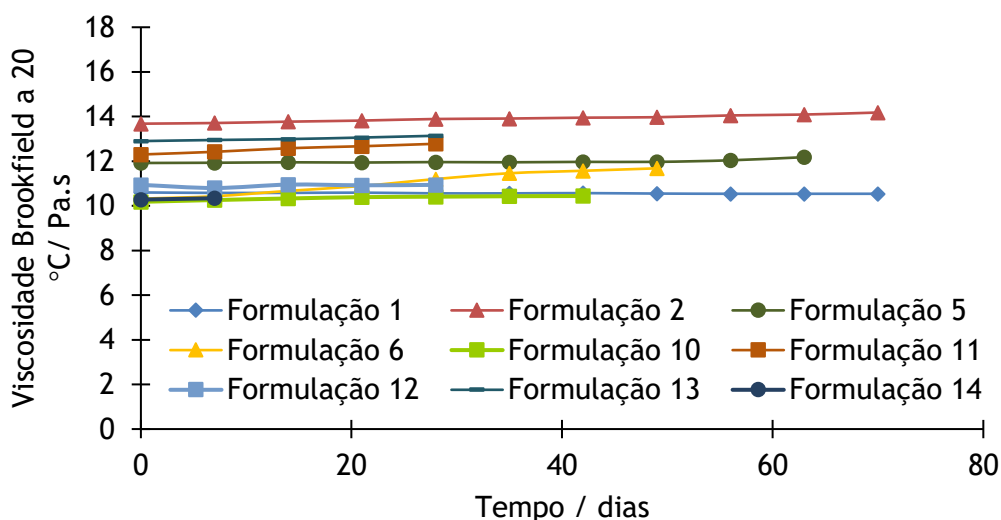


Gráfico 4.15 Estabilidade na armazenagem.

Concluiu-se que ao fim do período de armazenagem em condições de temperatura e humidade ambientes, todos os produtos estavam estáveis. A variação máxima de viscosidade foi de cerca de 11 %, encontrando-se dentro dos parâmetros aceitáveis.

Os restantes produtos revelaram variações de viscosidade inferiores a 5 %. Este é um comportamento esperado, pois, os PVAL utilizados contribuem para a formação de ramificações, melhorando a estabilidade.

O intervalo de tempo em que decorreu este estudo não permitiu determinar o prazo de validade dos produtos, pode-se apenas verificar se algum produto não se encontrava estável. Esta avaliação tem de ser continuada para permitir avaliar o prazo de validade dos produtos.

5 Conclusões

Todas as formulações planeadas para este estudo foram produzidas e avaliadas de acordo com os métodos e técnicas normalmente usadas pela empresa para caracterização deste tipo de produtos. Estes ensaios permitiram analisar os produtos em termos das suas características físico-químicas básicas, desempenho durante a armazenagem e na aplicação. As condições de aplicações industriais podem variar, de acordo com o tipo de máquinas, diferentes velocidades de aplicação, diferentes tipos de substratos, tipos de madeira, etc. No entanto o conjunto de ensaios realizados permite prever com um grau de segurança elevado o desempenho do produto a nível industrial. Para além disso, o facto de se conhecer já o comportamento industrial da formulação de referência e de se terem feitos ensaios comparativos com a Ref. Lab. permite de alguma maneira prever se os produtos seleccionados através deste estudo poderão ter sucesso em futuros ensaios à escala industrial. Das 15 formulações testadas, 6 foram validadas, 6 rejeitadas e 3 ficaram pendentes de aprovação com base em resultados futuros. As formulações 7, 8, 9 e 15 não cumpriam as especificações dos parâmetros básicos e, por isso, foram excluídas na fase inicial do projeto. As formulações 3 e 4 apresentaram temperaturas mínimas de filmificação que excediam a gama de valores de aceitação. Conclui-se que a redução da quantidade de plastificante 1, ainda que em pequena percentagem, não é viável. Por esta razão estas duas formulações não foram objeto de estudo dos parâmetros que se seguiam. Embora todos os produtos tivessem apresentado valores de monómero residual inferior ao limite estipulado, o produto 10 tinha um valor muito próximo do limite de aceitação e, por isso, optou-se por suspender a continuação da sua caracterização análise. O estudo do perfil reológico, que permite prever o comportamento do produto durante a fase de aplicação em máquina, mostrou que todas as formulações apresentaram resultados concordantes com o da amostra de referência o que mostra que o comportamento em processo de aplicação das novas versões não deverá estar comprometido. Para a última etapa deste estudo (análise da resistência à tração) foram consideradas as amostras resultantes das formulações 1, 5, 6, 11, 12 e 13. Provou-se que estas seis formulações originam adesivos com o desempenho pretendido, quer durante a aplicação, quer na eficácia da colagem dos provetes de madeira de faia. De acordo com o conjunto dos resultados obtidos, é possível destacar os produtos resultantes das formulações 5, 12 e 13. Estes apresentam um desempenho de colagem melhorado em relação à formulação de referência. Este comportamento pode estar associado à sua distribuição de tamanho de partículas uma vez que ambos os produtos apresentam, nos ensaios realizados, partículas de maior tamanho que poderão influenciar a forma como o adesivo penetra no substrato. As partículas de maior dimensão poderão impedir uma penetração excessiva do adesivo no

substrato. Não foi possível analisar o produto 14, no entanto, a realização futura dos ensaios em falta permitirão determinar se a formulação é viável.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

O principal objetivo deste trabalho era estudar o efeito da alteração da composição de uma formulação de um adesivo de poli(acetato de vinilo) com aplicação na indústria da madeira para melhorar algumas das suas propriedades críticas. Com esse intuito foram efetuadas variações da formulação atual que permitiam atingir esse objetivo e analisados os produtos resultantes para ser possível avaliar se o efeito das modificações afetava o desempenho do adesivo.

Este objetivo foi cumprido tendo-se validado seis novas formulações, com base no estudo das propriedades de produtos com formulações modificadas, que permitiam avaliar o efeito das alterações no desempenho do adesivo e melhorar as suas características críticas. Das formulações validadas, as formulações 5, 12 e 13 aparentam ser as soluções mais promissoras por terem apresentado resultados de resistência à tração que superam os valores da formulação de referência.

Deste trabalho foi ainda possível traçar um plano para trabalho futuro.

6.2 Limitações e Trabalho Futuro

Esta dissertação é apenas o início de um estudo cuja dimensão é desconhecida, uma vez que se poderiam sempre procurar novas matérias primas e estudar diferentes formulações para melhorar as características do produto em causa. No entanto, algumas tarefas são prioritárias tendo em conta o trabalho que foi desenvolvido até aqui. Seria importante conhecer os resultados dos ensaios de resistência à tração das formulações 10 e 14 por forma a confirmar a validação destas formulações. No caso da formulação 10, sugeria que fossem produzidas mais amostras para ensaios de repetibilidade de monómero residual. A formulação 14 era a única formulação que permitia a validação dos colóides protetores 4 e 5 e, por isso, a sua análise deveria ser concluída. No seguimento desta modificação, poderia ser necessário ajustar a formulação para estudar o efeito dos novos colóides nas propriedades do produto final. Uma vez que este aspeto não foi muito aprofundado, seria vantajoso estudar novas matérias primas com a mesma função. Com o mesmo objetivo poderia ser benéfico criar formulações a partir da formulação 15. Um ajuste dos componentes poderia levar a resultados aceitáveis das propriedades básicas, permitindo analisar o efeito desta nova matéria prima nas características complementares, algo que não foi possível no desenvolvimento deste trabalho.

Aconselha-se também que a análise da formulação 2 seja continuada para validação da alteração do processo, visto que esta foi a única formulação que permitiria a validação deste parâmetro.

Por fim, recomenda-se ainda que a análise da estabilidade na armazenagem seja continuada e que sejam feitos ensaios de polimerização em reator piloto para dar início à validação das formulações/ processo em maior escala.

Também poderia ser interessante estudar mais aprofundadamente a formulação 5 no sentido de se perceber se de facto a formulação efetuada contribui para a obtenção de um monómero residual tão baixo.

6.3 Apreciação Final

Este trabalho foi relevante por se basear numa necessidade real num ambiente industrial competitivo e atento às necessidades dos clientes. Inicialmente, foi idealizado de forma muito ambiciosa e completa tal como os objetivos assim o exigiam. Tenho confiança nos resultados que obtive e acredito ter contribuído para a solução.

Com esta experiência tive a oportunidade de aprender conceitos básicos relacionados com a polimerização, adesão e adesivos, particularmente sobre adesivos de poli(acetato de vinilo), e conhecer métodos e equipamentos com os quais nunca havia trabalhado antes. Além disso, por se tratar de um projeto em ambiente empresarial, adquiri conhecimentos sobre a perspetiva empresarial para encarar desafios e obter as devidas soluções.

7 Referências

- Anderson, Christopher D, e Eric S Daniels. 2003. *Emulsion Polymerisation and Applications of Latex*. Shrewsbury: Smithers Rapra Press.
- Arshady, R. 1992. «Suspension, emulsion, and dispersion polymerization: A methodological survey». *Colloid & Polymer Science* 270(8): 717-32.
- Asua, José M. 2007. «Introduction to Polymerization Processes». Em *Polymer Reaction Engineering*, País Basco: Blackwell, 1-28.
- Bandel, Alberto. 1985. *Glues and gluing technology for the woodworking industry*. 1ª ed. Milão: Ribera.
- Berce, Peter, Saša Skale, Tina Razboršek, e Mojca Slemnik. 2017. «Influence of coalescing aids on the latex properties and film formation of waterborne coatings». *Journal of Applied Polymer Science* 134(31): 1-9.
- Buschman, Wes. 2019. «Backing Roll Coating-01». <https://buschman.com/the-importance-of-loading-pressure-on-rod-coating-operations/backing-roll-coating-01/> (25 de Março de 2019).
- Carrà, Stefano, Andrea Sliepcevich, Alessandro Canevarolo, e Sergio Carrà. 2005. «Grafting and adsorption of poly(vinyl) alcohol in vinyl acetate emulsion polymerization». *Polymer* 46(4): 1379-84.
- Carraher Jr, Charles E. 2003. *Polymer chemistry*. 6ª ed. Nova York: CRC Press.
- Chern, C. S. 2006. «Emulsion polymerization mechanisms and kinetics». *Progress in Polymer Science* 31(5): 443-86.
- Choi, Kyu Yong, Byung-Gu Kwag, Seung Young Park, e Cheol Hoon Cheong. 1998. «Technical Processes for Industrial Production». Em *Handbook of radical vinyl polymerization*, eds. Munmaya K Mishra e Yusuf Yaggi. País Basco: Blackwell, 299-365.
- Cognard, Philippe. 2005. «Technical characteristics and testing methods for adhesives and sealants». Em *Handbook of Adhesives and Sealants*, Grã-Bretanha: Elsevier, 21-99.
- Corey, A. E., P.M. Draghetti, e J. Fantl. 1977. «Polyvinyl Acetate Emulsions and Polyvinyl Alcohol for Adhesives». Em *Handbook of Adhesives*, ed. Irving Skeist. Nova York: Van Nostrand Reinhold, 461-78.
- Coveny, Philip K., Lijun Qiao, Clive J. Bolt, e Robert A. Franich. 2002. «The effects of filler materials on poly(vinyl acetate) emulsion wood adhesives». *Pigment & Resin Technology*

28(6): 326-30.

- Duffy, John. 2016. «Getting the Complete Picture: How to Best Measure a Viscosity Flow Curve». <https://www.americanlaboratory.com/914-Application-Notes/187241-Getting-the-Complete-Picture-How-to-Best-Measure-a-Viscosity-Flow-Curve/> (6 de Maio de 2019).
- Dunky, Manfred. 2003. «Adhesives in the wood industry». Em *Handbook of Adhesive Technology*, eds. Antonio Pizzi e Kashmiri L. Mittal. Krems, Austria: CRC Press, 511-74.
- Ebewele. 2000. *Polymer science and technology*. 1ª ed. Florida: CRC Press.
- Ebnesajjad, Sina. 2008. *Adhesives Technology Handbook*. 2ª ed. Nova York: William Andrew.
- Ebnesajjad, Sina, e Arthur H. Landrock. 2015. «Adhesive Applications and Bonding Processes». Em *Adhesives Technology Handbook*, Nova York: William Andrew.
- El-Asser, Mohamed S., e E. David Sudol. 1997. «Features of Emulsion Polymerization». Em *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymer*, eds. Peter A. Lovell e Mohamed S. El-Aasser. Pensilvânia: Wiley.
- Fried, Joel R. 2014. *Polymer Science and Technology*. 3ª ed. Massachusetts: Prentice Hall.
- Frihart, Charles R, e Christopher G. Hunt. 2010. «Adhesives with Wood Materials: Bond Formation and Performance». Em *Wood Handbook*, Madison, WI: Forest Products Society.
- Gao, Haifeng. 2019. «A personal journey on using polymerization in aqueous dispersed media to synthesize polymers with branched structures». *Chinese Chemical Letters*: 7.
- Gent, A.N., e G.R. Hamed. 2011. «Fundamentals of adhesion». Em *Handbook of Adhesives*, ed. Irving Skeist. Ohio: Springer-Verlag New York.
- Instruments, Malvern. 2019. «Reological properties of high-speed roller coatings».
- Jaffe, Harold L., e Franklin M. Rosenblum. 2011. «Poly(Vinyl Alcohol) for Adhesives». Em *Handbook of Adhesion*, ed. Irving Skeist. New Jersey; Pennsylvania: Springer-Verlag New York.
- Jaffe, Harold L., Franklin M. Rosenblum, e Wiley Daniels. 2011. «Polyvinyl Acetate Emulsions for Adhesives». Em *Handbook of Adhesives*, ed. Irving Skeist. Nova Jersey; Pensilvânia: Springer-Verlag New York, 381-400.
- Jr., Robert D. Athey. 1991. *Emulsion Polymer Technology*. 2ª ed. Nova York: Marcel Dekker.
- Klein, Andrew, e Eric S. Daniels. 1997. «Formulation components». Em *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymer*, eds. Peter A. Lovell e Mohamed S. El-Aasser. Pensilvânia: Wiley.
- Licari, James J., e Dale W. Swanson. 2005. «Adhesive Bonding Processes». Em *Adhesives Technology for Electronic Applications*, Nova York: William Andrew.

- Lovell, Peter A. 1997. «Free-radical polymerization». Em *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymer*, eds. Peter A.Lovell e Mohamed S. El-Aasser. Manchester: Wiley.
- Mariz, Inês de F.A., José C. de la Cal, e Jose R. Leiza. 2011. «Unimodal Particle Size Distribution Latexes: Effect of Reaction Conditions on Viscosity and Stability at High Solids Content». *Macromolecular Reaction Engineering* 5(9-10): 361-72.
- Odian, George. 2004. Principles of Polymerization *Principles of Polymerization*. 4ª ed. Staten Island, New York: Wiley.
- Petrie, Edward M. 2000. *Handbook of epoxy adhesives and sealants*. 1ª ed. Michigan: McGraw-Hill.
- Pocius, Alphonsus V. 2012. *Adhesion and Adhesives Technology*. 3ª ed. Munich: Hanser Fachbuchverlag.
- Rice, James T. 2011. «Adhesive selection and screening testing». Em *Handbook of Adhesives*, ed. Irving Skeist. Geórgia.
- Santoemma, John. 1992. «Wood glue».
- Sewell, Graham. 1998. «Importance and measurement of minimum film-forming temperature». *Pigment & Resin Technology* 27(24): 173-74.
- Shiraishi, M. 1970. «Interactions of polyvinyl alcohol and vinyl acetate monomer in aqueous solution in relation to emulsion polymerisation of vinyl acetate». *British Polymer Journal* 29(3): 135-40.
- Skeist, Irving, e Jerry Miron. 2011. «Introduction to adhesives». Em *Handbook of Adhesives*, ed. Irving Skeist. New Jersey.
- Stoeckel, Frank, Johannes Konnerth, e Wolfgang Gindl-Altmutter. 2013. «Mechanical properties of adhesives for bonding wood-A review». *International Journal of Adhesion and Adhesives* 45: 32-41.
- Tout, Roger. 2000. «A review of adhesives for furniture». *International Journal of Adhesion & Adhesives* 20(4): 269-72.
- Yilmaz, Faris. 2013. *Polymer Science*. 1ª ed. Croatia: Books on Demand.

Anexo A - Classes de adesivos

Na norma EN 204 os adesivos não estruturais para madeira são classificados com base na durabilidade da colagem. Na Tabela A.1 são apresentadas as designações e as respectivas condições climáticas e campos de aplicação de cada tipo de adesivo.

Tabela A.1 Descrição das classes de adesivos.

Classes de adesivos	Exemplos de condições climáticas e campos de aplicação
D1	Interiores, onde o teor de humidade não excede os 15%.
D2	Interiores, com exposição ocasional de curta duração a água ou vapor e/ou teor de humidade ocasional não superior a 18%.
D3	Interiores, com exposição frequente de curta duração a água ou vapor e exposição a elevado teor de humidade. Exteriores não expostos a condições climáticas.
D4	Interiores, com frequente exposição de longa duração a água ou vapor. Exteriores, exposto a condições climáticas, mas com proteção adequada por revestimento.

Anexo B - Tabela auxiliar para medições de viscosidade

Como referido anteriormente, a haste usada na realização do ensaio de medição de viscosidade Brookfield DV-E a 20 °C é escolhida em função da viscosidade do produto a analisar. A Tabela B.1 foi usada como auxiliar na escolha da haste e velocidade de rotação.

Tabela B.1 - Tabela que relaciona cada haste do viscosímetro com a gama de viscosidade que permite ler.

Viscosidade (mPa·s)	Número da haste	Velocidade (rpm)
0-90	1	100
90-190	1	50
190-475	1	20
475-950	1	10
950-1900	2	20
1900-3800	2	10
3800-4750	3	20
4750-9500	4	20
9500-19000	5	20
19000-38000	5	10
38000-47500	6	20
47500-95000	6	10
95000-190000	7	20
190000-400000	7	10

Anexo C - Cálculo do teor em sólidos

O teor em sólidos é calculado pela Equação C.1. Para obter o peso da amostra seca e o peso da amostra foram realizados os passos descritos no capítulo 3.2.2.

$$TS (\%) = \frac{\text{peso da amostra seca}}{\text{peso da amostra}} 100 \quad \text{Equação C.1}$$

Na primeira pesagem mede-se massa dos pratos vazios (P1). Coloca-se uma pequena quantidade ($1 \pm 0,2$ g) de amostra e realiza-se a segunda pesagem, lendo-se a massa P2. Depois de 1 hora na estufa a 105°C e 30 minutos no exsiccador, os pratos são pesados novamente (massa P3).

Com as leituras efetuadas nas três pesagens é possível relacionar o peso da amostra seca com as leituras P3 e P1 e o peso da amostra com as leituras P2 e P1. Substituindo os termos da Equação C.1 obtém-se a Equação C.2.

$$TS (\%) = \frac{P3 - P1}{P2 - P1} 100 \quad \text{Equação C.2}$$

De seguida é mostrado como exemplo os cálculos efetuados para uma das amostras de formulação 1. Nas Tabelas C.1 e C.2 encontram-se registados os valores medidos de P1, P2 e P3 para os dois ensaios realizados em paralelo.

Tabela C.1 Dados obtidos no ensaio 1.

Pesagem	Massa (g)
P1	22,2780
P2	23,2252
P3	22,7765

Tabela C.2 Dados obtidos no ensaio 2.

Pesagem	Massa (g)
P1	26,2446
P2	27,0565
P3	26,6322

Com os valores de massa lidos em cada pesagem, foi possível calcular o teor em sólidos do primeiro e segundo ensaios, % TS1 e % TS2, respetivamente utilizando a Equação C.2 .

$$\% TS1 = \frac{22,7765 - 22,2780}{23,2252 - 22,2780} 100$$

$$\% TS1 = 47,35$$

$$\% TS2 = \frac{26,6322 - 26,2446}{27,0565 - 26,2446} 100$$

$$\% TS2 = 47,74$$

Por fim, calcula-se a média dos dois valores obtidos anteriormente, como demonstrado a seguir.

$$\bar{x} = \frac{47,35 + 47,74}{2} 100 = 47,30 \%$$

Anexo D - Cromatografia gasosa

A cromatografia gasosa foi usada para determinar a quantidade de monómero residual. Este é talvez dos ensaios mais complexos deste projeto e, por isso, foi feita uma descrição mais detalhada deste procedimento.

A cromatografia gasosa é uma técnica de separação de componentes voláteis por meio duas fases em contacto: fase estacionária e fase móvel (gás de arraste). Nesta técnica uma pequena quantidade de amostra diluída é introduzida, com o auxílio de uma seringa a partir do injetor, e arrastada pelo gás de arraste através da coluna até ao detetor. A fase estacionária, ou solvente, que se encontra dentro da coluna atrase seletivamente os componentes levando à sua separação. A ordem com que os componentes se organizam depende da polaridade da fase estacionária. Depois de atravessarem a coluna os componentes separados são detetados através de um sinal elétrico que será amplificado e convertido. Os dados adquiridos são apresentados em forma de cromatograma. No cromatograma são mostrados picos em função do tempo. A partir da observação do cromatograma é possível identificar os componentes pelo seu tempo de retenção, isto é, o tempo que demorou até sair o pico. A análise da área ou altura dos picos permite quantificar os diferentes constituintes voláteis da mistura uma vez que existe uma relação de proporcionalidade com a concentração dos componentes na mistura.

Antes de se iniciar a realização dos ensaios procedeu-se à calibração do equipamento. Para isso usou-se o método do padrão interno, que consiste na injeção de uma quantidade conhecida de uma substância inerte, neste caso acrilato de isobutilo, numa solução com acetona e todos os monómeros presentes nos produtos a analisar. A Figura D.1 foi um dos cromatogramas obtidos para calibração do equipamento. É possível observar parte do pico da acetona, pico de monómero ($t_r = 2,421$ min) e pico de padrão interno ($t_r = 6,165$ min). Para a calibração ser aprovada devem ser feitos dois ensaios com resultados concordantes, distando no máximo 10% entre eles.

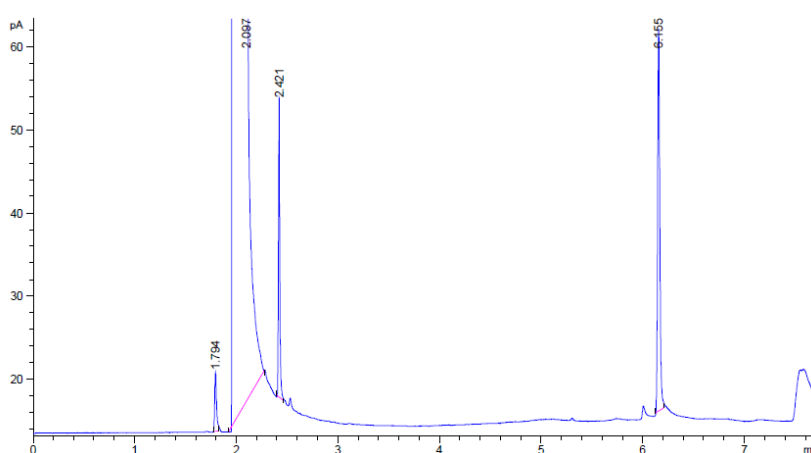


Figura D.1 Cromatograma de uma calibração.

Com as áreas dos picos de monómero e padrão interno (A_i e A_{PI} , respectivamente) retiradas dos cromatogramas de calibração e, uma vez que, as quantidades dos componentes nas amostras eram conhecidas, Q_i e Q_{PI} , determinou-se através da Equação D.1 o fator de resposta (F_{RI}).

$$Q_i = \frac{A_i F_R}{A_{PI}} Q_{PI} \quad \text{Equação D.1}$$

De seguida, utilizando-se a mesma fórmula e com o valor de F_{RI} obtido anteriormente, calculou-se a Q_i de cada amostra.

Anexo E - Distribuição do tamanho de partícula

Na Tabela E.1 encontram-se registados os resultados da distribuição do tamanho de partícula do ponto de vista estatísticos, sendo apresentados os valores da moda e percentil 50 correspondentes às curvas obtidas para cada formulação.

Tabela E.1 Moda e mediana obtidos a partir da distribuição do tamanho de partícula.

Produto	Ref. Lab.	1	5	6	10	11	12	13	14
Moda / μm	1,65	1,51	1,57	1,41	1,67	1,20	1,21 4,60	1,13 4,70	1,65
D ₅₀ / μm	1,46	1,31	1,53	1,52	1,52	1,37	1,50	1,59	1,50

Anexo F - Conversão da polimerização

A conversão das polimerizações foi calculada a partir dos resultados do monómero residual. Começou-se por calcular a quantidade de monómero por reagir que a formulação continha com a Equação F.1.

$$\text{massa de monómero no produto final} = \text{fração de MR} * \text{massa do produto final} \quad \text{Equação F.1}$$

A conversão foi calculada pela Equação F.2.

$$\chi (\%) = \frac{\text{massa de monómero inicial} - \text{massa de monómero final}}{\text{massa de monómero inicial}} 100 \quad \text{Equação F.2}$$

Os resultados obtidos para os produtos para os quais foi realizada a análise da percentagem do monómero residual.

Tabela F.1 Conversão das polimerizações.

Formulação	Conversão / %
Ref Lab	99,59
Produto1	99,55
Produto5	99,83
Produto6	99,69
Produto10	99,51
Produto11	99,60
Produto12	99,65
Produto13	99,66
Produto14	99,57