

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Incorporação de nanocompósitos orgânicos/inorgânicos em revestimentos de elevada resistência mecânica e ambiental

Tese de Mestrado

desenvolvida no âmbito da disciplina de

Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Empresarial

Joana Catarina Torres Pimenta



Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia
FEUP

Departamento de Engenharia Química

Orientador na FEUP: Prof. Dr. Fernão Magalhães

Orientador na empresa: Eng.^a Catarina Carneiro

Fevereiro de 2008

Agradecimentos

À CIN - Corporação Industrial do Norte, em especial ao Eng.º Nogueira, pela oportunidade de realizar com eles o mestrado integrado e pelo apoio nas aplicações do produto que tem sido desenvolvido.

À Resiquímica, em especial ao Eng.º Jorge Moniz, pelos conhecimentos transmitidos na área das emulsões, para os seus fabricos e modificações.

À minha orientadora na empresa, a Eng.ª Catarina Carneiro pelo apoio, pelos conhecimentos transmitidos e pela amizade criada e à Eng.ª Fernanda Oliveira pela partilha de conhecimentos.

Aos restantes trabalhadores da CIN, pela disponibilidade de ajuda demonstrada ao longo de todo tempo.

Ao meu orientador da FEUP, Prof. Dr. Fernão Magalhães, pelas sensatas palavras, pelos sábios conhecimentos e pela paciência demonstrada ao longo de todo o tempo.

Ao Prof. Dr. Adélio Mendes pelo interesse e apoio demonstrados por este projecto.

Aos meus colegas da RCP - Rede de Competências em Polímeros, pela companhia e apoio constante.

À minha família e ao Rui pela motivação e força transmitida.

Resumo

O presente projecto tem como principal objectivo o desenvolvimento de um processo que permita a incorporação de óxidos metálicos nanoparticulados em matrizes poliméricas e aplicação desta tecnologia às tintas intumescentes de forma a melhorar a sua resistência ao fogo. Mais concretamente, melhorando a resistência mecânica e ambiental das tintas intumescentes, conseguir-se-á aumentar o tempo de acção dos profissionais na protecção de bens e pessoas durante os incêndios.

A incorporação de nanosílica na matriz polimérica e a sua distribuição homogénea contribui para uma estrutura fortemente consolidada. Assim, no âmbito deste trabalho foram estudados dois tipos de abordagens: o método de incorporação pré-síntese e o de mistura pós-síntese.

No método de incorporação pré-síntese, a adição de 2,5% de Sil-1 não inibe a polimerização e a análise TEM desta emulsão permite observar que a nanosílica fica à superfície do polímero. Nesta emulsão não é possível o aumento da quantidade de Sil-1.

A polimerização da emulsão vinílica com 2,5% de Sil-2 ocorre com mais dificuldades e a nanosílica fica à superfície no polímero, contribuindo para o reforço dos interstícios da matriz. Retirando o colóide nesta polimerização, verifica-se que esta ocorre mais facilmente e pelas análises de TEM observa-se que a Sil-2 neste caso também fica na superfície do polímero.

O método de mistura pós-síntese permitiu produzir emulsões acrílicas e estireno-acrílicas com cerca de 12% de Sil-2. As análises de TEM a estas emulsões permitiu observar as nanopartículas de sílica à superfície do polímero, havendo assim um reforço dos interstícios da matriz. No entanto, este método não é aplicável às emulsões vinílicas.

A incorporação das emulsões acrílicas e estireno-acrílicas contendo nanosílica, obtidas por mistura pós-síntese, em tintas é um processo viável.

No final do projecto concluiu-se que em ambos os métodos (incorporação pré-síntese e adição pós-mistura) parte do objectivo foi atingido, na medida em que se conseguiu o reforço dos interstícios da matriz, mas não existe evidência de reforço intrínseco da matriz polimérica (encapsulação).

Palavras Chave (Tema): nanocompósitos, nanosílica, intumescência, revestimento.

Abstract

This project has as its primary objective the development of a process for the incorporation of metal oxide nanoparticles in polymeric matrices and the application of this technology to intumescent paints, in order to improve their resistance to fire. Specifically, improving the mechanical and environmental resistance of intumescent paints will allow for longer action time in the protection of goods and people during the fires.

The nanosilica incorporation in the polymeric matrix and its homogeneous distribution contributes to a strongly consolidated structure. Thus, in this study two types of approaches were studied: the method of pre-synthesis incorporation and the post-synthesis mixture.

In pre-synthesis incorporation method, the introduction of 2,5% of Sil-1 does not inhibit the polymerization and in the TEM analysis of this emulsion it can be observed that the nanosilica is on the surface of the polymer particles. For this emulsion it is not possible to increase the Sil-1 content further.

The vinyl emulsion polymerization with 2.5% of Sil-2 occurs with more difficulties and the nanosilica is on polymer surface, contributing to strengthening of the interstices matrix. The polymerization becomes easier if the colloid is removed. The TEM analysis indicates that the Sil-2 in this case is also on the surface of the polymer.

The method enabled the production of acrylic and styrene-acrylic emulsions with about 12% of Sil-2. The TEM analyses of these emulsions showed the silica nanoparticles on the surface of the polymer. However, the post-synthesis mixture does not apply to vinyl emulsions.

The incorporation of acrylic and styrene-acrylic emulsions containing nanosilica, obtained by post-synthesis mixture, in paints is a viable process.

Both methods (pre-synthesis incorporation and post-synthesis mixture) conduce to interstitial strengthening, but there is no evidence of intrinsic polymeric matrix strengthening (encapsulation).

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projecto.....	1
1.2	Contributos do Trabalho.....	4
1.3	Organização da Tese	4
2	Estado da Arte	6
3	Descrição Técnica e Discussão dos Resultados	7
3.1	Incorporação pré-síntese	7
3.1.1	Pré-dispersão da nanosílica	8
3.1.2	Polimerização em emulsão	9
3.1.3	Análise de compatibilidades	14
3.1.4	Análises de microscopia electrónica I	17
3.1.5	Polimerização sem colóide protector	20
3.1.6	Análises de Microscopia Electrónica II.....	23
3.2	Mistura pós-síntese	25
3.2.1	Pré-dispersão da nanosílica	25
3.2.2	Análises de microscopia electrónica.....	31
3.2.3	Incorporação em formulações de tintas	33
4	Conclusões	34
5	Avaliação do Trabalho Realizado	36
5.1	Objectivos Realizados.....	36
5.2	Limitações e Trabalho Futuro	36
5.3	Apreciação final	37
6	Referências	38
Anexo 1	- Filmes de aplicações em vidro I	39
Anexo 2	- Resina Vinílica Padrão.....	40
Anexo 3	- Resina com 2,5% de Sil-1	41
Anexo 4	- Resina com 2,5% de Sil-2	42

Anexo 5	-Tixotropia da Sil-1 em Água.....	43
Anexo 6	- Estudos da Tixotropia da Sil-1	44
Anexo 7	- Filmes de aplicação em vidro II.....	45
Anexo 8	- Filmes de aplicação em Vidro III.....	46
Anexo 9	- Modificação superficial da Sil-1.....	47

Notação e Glossário

Letras gregas

∅ diâmetro

Lista de Siglas

A1	Emulsão acrílica 1
CryoSEM	Microscopia electrónica de varrimento criogénico
D1	Dispersante 1
D2	Dispersante 2
D3	Dispersante 3
D4	Dispersante 4
EA1	Emulsão estireno-acrílica 1
EA2	Emulsão estireno-acrílica 2
EA3	Emulsão estireno-acrílica 3
MEMO	3-Methacriloxipropiltrimethoxisilano
SEM	Microscopia electrónica de varrimento
Sil-1	Nanosílica calcinada sem tratamento de superfície
Sil-2	Nanosílica calcinada com tratamento de superfície
TEM	Microscopia electrónico de transmissão
TGA/TG	Análise Termogravimétrica

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto

O Grupo CIN, líder em tintas e vernizes na Península Ibérica é um dos principais intervenientes neste mercado. A sua actividade dedica-se a diversos segmentos de mercado: Decorativos, Indústria, Anti-corrosão, Repintura Automóvel e Acessórios.

“A CIN pretende fornecer as melhores soluções com a melhor equipa do mercado de tintas; satisfazer os clientes e liderar, com comprometimento à excelência no fornecimento de produtos e serviços inovadores de qualidade; crescer continuamente na quota de mercado e rentabilidade, pela melhoria contínua do nosso conhecimento e pela eficiência dos nossos processos de negócio e conduzir o nosso negócio com integridade, respeito pela lei e pelo ambiente.” (Adaptado de www.cin.pt)

O projecto desenvolvido no âmbito deste mestrado decorreu no sentido de corresponder à missão e estratégia da CIN, tendo como principal objectivo desenvolver um processo que permita a incorporação de óxidos metálicos (por exemplo sílica) em matrizes poliméricas. Esta tecnologia pretende ser implementada em tintas intumescentes, aumentando o seu tempo de resistência ao fogo.

Assim, o tema deste trabalho surge da necessidade de dar uma resposta à prevenção para a segurança de bens e pessoas. Os produtos de protecção passiva contra o fogo têm um papel importante neste sentido, sendo um bem cada vez mais necessário para a protecção de estruturas em edifícios novos ou da restauração dos edifícios antigos. Com este projecto pretende-se aumentar o tempo de acção dos profissionais na protecção de bens e pessoas durante os incêndios, para tal vamos melhorar a resistência mecânica e ambiental das tintas intumescentes (Duquesne et al, 2004).

As tintas intumescentes são compostas por materiais reactivos (normalmente um ácido catalítico, uma fonte de carbono e um agente expansor) que reagem quando sujeitas à acção directa do fogo originando uma expansão em volume (tipicamente 40 a 50 vezes) formando uma camada carbonífera de baixa condutividade (figura 1), que funciona como uma camada protectora actuando de forma a aumentar a barreira entre o fogo e a superfície material a proteger, reduzindo deste modo a temperatura na superfície material (Mesquita et al, 2005).

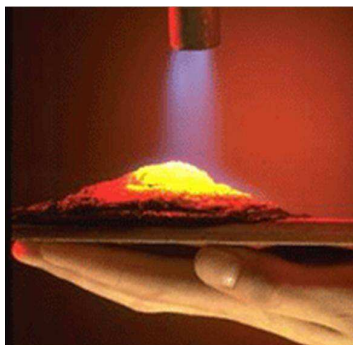


Figura 1 - Aspecto da formação da intumescência durante o contacto directo com a chama.

Os compósitos baseados em nanopartículas Inorgânicas/Orgânicas tem revelado bastante interesse, como era esperado, combinam as propriedades das nanopartículas inorgânicas e das moléculas orgânicas. O encapsulamento destes compósitos numa matriz polimérica é um tema que tem suscitado bastante relevância, uma vez que esta nova classe de materiais poliméricos conjuga as propriedades do sistema acima referido, ou seja, excelentes propriedades de flexibilidade, dureza e força, entre outros (Mahdavian et al, 2006).

Neste projecto tem-se vindo a tentar incorporar nanosilica na matriz polimérica de algumas emulsões. Estudos já efectuados nesta área, afirmam que a distribuição homogénea das nanopartículas podem ser uma mais valia na medida em que contribuíram para uma estrutura com uma forte consolidação e poderá ser um reforço na estrutura da espuma intumescente (Tiarks et al).

A incorporação das partículas inorgânicas nas moléculas orgânicas ocorre de forma distinta para o caso da mistura de partículas e o dos compósitos (figura 2).

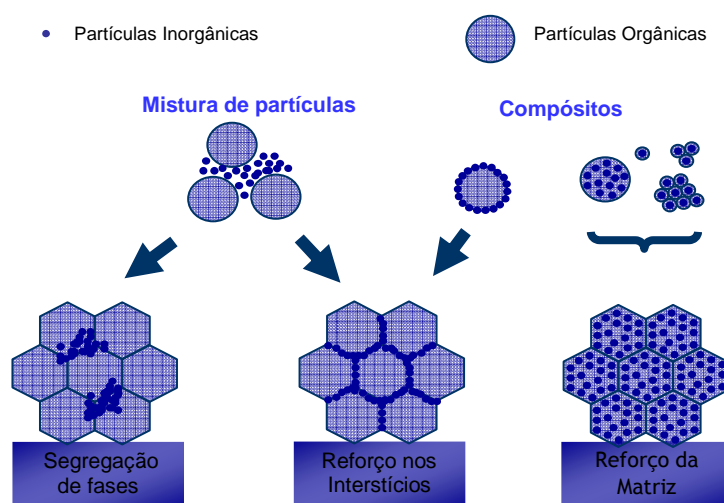


Figura 2 - Modelo de encapsulação das nanopartículas inorgânicas na matriz polimérica.

Adaptada de (Tiarks et al, 2005).

No caso da mistura de nanopartículas verificamos que existe tendência para ocorrer uma aglomeração das partículas inorgânicas formando-se uma segregação das fases. Pode também acontecer das nanopartículas ficarem nos interstícios da matriz polimérica dando origem ao reforço dos interstícios.

No caso dos materiais compósitos podemos identificar duas situações:

- Se existir uma afinidade das nanopartículas inorgânicas para a superfície das moléculas orgânicas estas vão-se ligar e criar um reforço nos interstícios da matriz polimérica;
- Se utilizar-mos nanopartículas com características hidrofóbicas ou organofílicas e trabalharmos em meio aquoso, as partículas inorgânicas vão ter tendência para se encapsularem nas partículas orgânicas e assim formarem uma matriz polimérica reforçada.

Neste projecto, o óxido metálico nanoparticulado em estudo é a nanosílica calcinada, que é a forma mais pura de dióxido de sílica obtido por hidrólise à chama.

Neste estudo foram utilizados dois tipos de nanosílica: a primeira é uma nanosílica calcinada sem nenhum tratamento de superfície (Sil-1), figura 3;

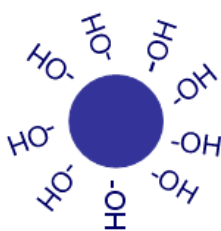
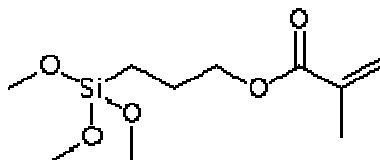


Figura 3 - Representação da nanosílica calcinada sem tratamento de superfície - Sil-1.

A segunda é uma nanosílica calcinada funcionalizada com 3-Methacriloxipropiltrimetoxissilano, MEMO (Sil-2) - figura 4.



3-Methacriloxipropiltrimethoxisilane

Figura 4 - Representação do MEMO utilizado na funcionalização da nanosílica calcinada.

Isto leva a que a superfície das partículas adquiram a funcionalidade acrilato (figura 5).

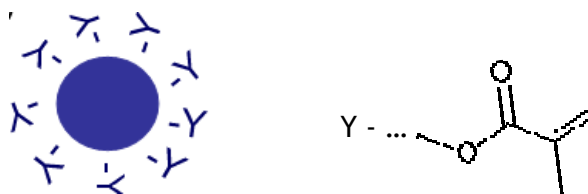


Figura 5 - Representação da nanosílica calcinada com tratamento de superfície - Sil-2.

A evolução das nanotecnologias tem tido um grande progresso a nível mundial. A modificação das propriedades de materiais convencionais é um dos segredos desta ciência. Assim, acho que esta tese teve um grande contributo para a apreensão de novos conceitos não só nesta área mas também a nível de polímeros, tema que não tive oportunidade de aprofundar durante a licenciatura.

1.2 Contributos do Trabalho

A aplicação deste tipo de tecnologia às tintas intumescentes é o principal aspecto de inovação deste projecto.

As emulsões com nanocompósitos fazem parte de um pequeno nicho de mercado que nós pretendemos atingir. A combinação das propriedades dos óxidos metálicos nanoparticulados com as das moléculas orgânicas deu origem a uma nova classe de materiais, com bastantes benefícios para as suas aplicações, tanto em tintas intumescentes, como para outras tintas.

Assim sendo, este projecto traz bastantes conhecimentos para a CIN em áreas em que esta se pretende expandir.

1.3 Organização da Tese

Neste ponto, será apresentada a forma como se encontra estruturada toda a tese, enunciando as várias secções pela ordem que se sucedem ao longo de todo o trabalho, com um pequeno resumo sobre o que se trata em cada secção.

Assim, a tese é iniciada com a apresentação dos agradecimentos, depois um resumo sobre o conteúdo da tese e o abstract. De seguida, é apresentado o glossário.

No 1º capítulo é feita uma breve introdução a toda a tese, sendo exposto o tema sobre o qual se realiza o trabalho, os objectivos estabelecidos e o presente ponto.

O 2º capítulo é respeitante ao estado de arte, refere o actual estado sobre o problema objecto do presente trabalho referindo-se os estudos existentes neste campo.

No 3º capítulo é descrito o trabalho efectuado no âmbito deste projecto, tendo em conta a ordem cronológica dos acontecimentos. Neste capítulo são descritos os dois principais métodos utilizados, a incorporação pré-síntese e a mistura pós-adição. Para cada um deles são apresentados os ensaios realizados, os resultados que se obteve e os métodos de análise usados para obter esses resultados.

O 4º capítulo diz respeito às conclusões extraídas sobre todo o trabalho realizado.

No capítulo 5 é descrito o ponto de realização dos objectivos propostos e o trabalho que seria importante realizar para adquirir mais conhecimentos em aspectos que não foram possíveis de concluir antes da finalização desta tese. Neste ponto é feita ainda uma apreciação ao trabalho desenvolvido no âmbito deste projecto.

De seguida, são apresentadas as referências bibliográficas citadas nos capítulos 1 e 2.

Por último são apresentados os anexos que complementam a descrição técnica e a discussão dos resultados.

No anexo 9 está descrito o tratamento com ácido oleico que não se achou relevante continuar, e por isso não se encontra referenciado na descrição técnica e discussão dos resultados.

2 Estado da Arte

O SiO₂ já há muito tempo que é utilizado em indústrias de revestimentos orgânicos para o controlo de reologia. Contudo, os recentes avanços efectuados na área de síntese e processo com nanopartículas têm aberto caminhos a novas aplicações.

Os métodos estudados na literatura têm utilizado as sílicas coloidais tratadas com MEMO para incorporação pré-síntese em emulsões acrílicas (Yu et al, 2003), emulsões de poliestireno (Ding et al., 2004) e poli (estireno-acrilato) (Zhang et al., 2002). No entanto, para além deste tipo de nanosílica ter elevado preço, tem de ser incorporado na matriz polimérica como uma suspensão líquida com baixo conteúdo sólido em que a secagem prévia pode conduzir a aglomeração descontrolada das partículas, que pode ser muito difícil de redispersar.

A sílica coloidal, também já foi o objecto de alguns estudos na área da sua modificação com ácido oleico, de forma a criar mais afinidade ao monómero durante a polimerização em emulsões acrílicas, em alternativa a tratamento com MEMO (Ding et al, 2006).

Neste projecto, como é visada a aplicação industrial, em alternativa utilizou-se a nanosílica calcinada modificada com MEMO que é mais económica e é comercializada em pó. As suas partículas formam normalmente aglomerados maiores que as nanopartículas isoladas encontradas na sílica coloidal, mas dispersando com métodos adequados obtêm-se partículas com tamanhos inferiores aos 100 nm (tipicamente ao redor 40 nm - Hartwig et al., 2005). Alguns estudos, desta nanosílica modificada com MEMO encapsulada num poliacrilato demonstram uma maior resistência à abrasão (Bauer et al., 2000, 2002).

Ao contrário de muitos dos estudos publicados, que têm um contexto meramente académico, neste projecto procura-se obter uma resina vinílica ou acrílica, reforçada com nanosílica, segundo uma formulação industrial directamente aplicável em produtos comerciais.

3 Descrição Técnica e Discussão dos Resultados

Como já foi referido, o presente trabalho tem como principal objectivo a incorporação de óxidos metálicos nanoparticulados em emulsões poliméricas, para a aplicação desta tecnologia a tintas intumescentes de base aquosa, melhorando o seu tempo de resistência ao fogo.

Inicialmente, seleccionou-se qual o tipo de emulsão que apresenta melhor desempenho neste tipo de produto para posterior modificação com nano-óxidos metálicos. De entre os vários tipos de emulsões - acrílicas puras, estireno-acrílicas, vinílicas e vinil/veova - as emulsões vinil/veova são as que apresentam melhor desenvolvimento de intumescência (figura 6).



Figura 6 - Tinta intumescente padrão.

3.1 Incorporação pré-síntese

A nanosílica é um óxido metálico que quando nanoparticulado pode melhorar significativamente as características mecânicas de revestimentos por pintura. Deste modo, optou-se por iniciar o estudo com este óxido metálico, sobe a forma de sílica calcinada. Inicialmente produziu-se uma emulsão vinil/veova padrão (sem nenhum óxido metálico) e seguidamente decidiu-se começar a adicionar a sílica na solução coloidal (Figura 7).

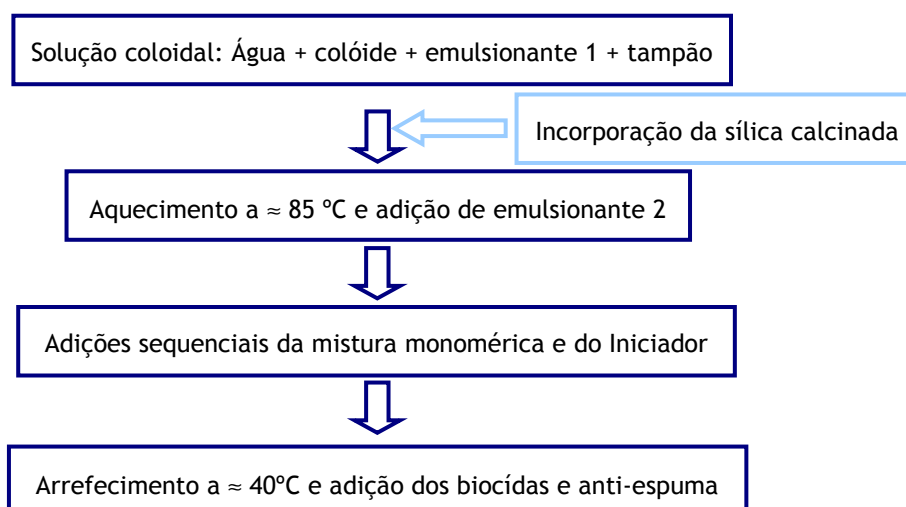


Figura 7 - Esquema da formulação de uma emulsão vinil/veova e modificação com nanosílica.

3.1.1 Pré-dispersão da nanosílica

As nanopartículas atingem o seu máximo desempenho quando devidamente desagregadas. A sílica calcinada tem tendência a formar pequenos agregados que terão de ser convenientemente desagregados, para que se possa tirar o máximo partido da sua utilização.

Com o intuito de avaliar qual a melhor forma de dispersar a nanosílica na solução coloidal foram testadas três alternativas:

- Dispersão com pá tipo Cowles;
- Utilização de banho de ultra-sons;
- Moagens com esferas de vidro ou zircónio.

Aplicou-se estas soluções coloidais com sil-2 num vidro e analisou-se que as soluções dispersas com pá tipo Cowles e o banho de ultra-sons tinham bastantes aglomerados ao contrário da que foi sujeite à moagem com esferas de vidro ou zircónio (figura 8).

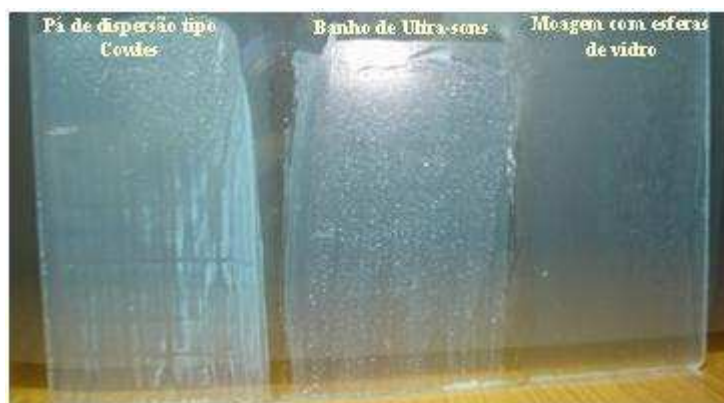


Figura 8 - Aspecto da solução coloidal usando diferentes métodos de dispersão da nanosílica.

Avaliando os resultados obtidos conclui-se que o melhor método de dispersão da nanosílica é a moagem.

Com base nestes resultados, decidiu-se analisar a distribuição de tamanho de partícula da solução coloidal antes e após a adição de Sil-2 através de moagem com esferas de vidro ou de zircónio e verifica-se que não há alteração do tamanho de partícula (figura 9). Esta situação indica que a nanosílica se encontra dentro do colóide.

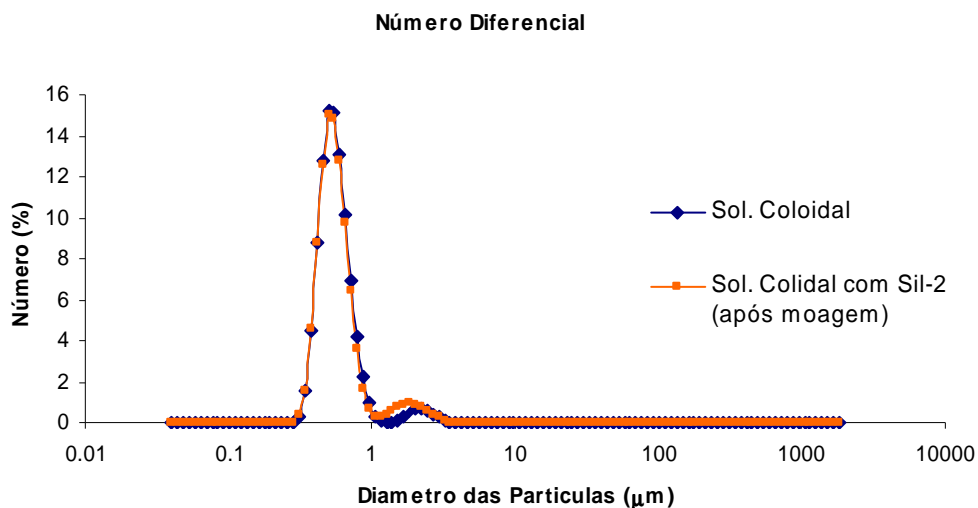


Figura 9 - Distribuição em número do tamanho de partícula da solução coloidal com e sem Sil-2.

3.1.2 Polimerização em emulsão

Tendo definido qual o melhor método de incorporação de nanosílica na solução coloidal, iniciaram-se as polimerizações (figura 10).



Figura 10 - Instalação experimental para a polimerização em emulsão.

Começou-se por reproduzir a emulsão padrão (sem nanosílica), segundo o esquema da figura 7, e aplicou-se o seu filme que tinha um aspecto transparente (Anexo 1 - figura 46). Posteriormente produziram-se emulsões contendo nanosílica.

A polimerização com cerca de 2,5% de Sil-1 decorreu normalmente e a película seca apresenta um aspecto suave mas com um ligeiro “haze” (Anexo 1 - figura 47).

A polimerização com Sil-2 decorreu com alguma dificuldade e a película seca desta emulsão apresenta alguns “piquinhos” que lhe conferem um aspecto rugoso (Anexo 1 - figura 48).

As principais características destas emulsões estão representadas de seguida na tabela 1, os gráficos das análises do diâmetro de partícula (análises do Coulter-Counter) encontram-se no Anexo 2, 3 e 4 para a emulsão padrão, a emulsão com 2,5 % de Sil-1 e a emulsão com 2,5% de Sil-2, respectivamente.

Tabela 1 - Caracterização das Emulsões: Padrão, com 2,5% de Sil-1 e com 2,5% de Sil-2.

Emulsão	% Resíduos Sólidos	Média do Ø partícula (µm)	Desvio Padrão	Filme aplicado em vidro
Padrão	52,4	0,315	0,204	Filme transparente
com 2,5% de Sil-1	48,8	2,496	1,688	Filme transparente com ligeiro haze
com 2,5% de Sil-2	43,0	0,398	0,353	Filme transparente com alguns “picos” de pequena dimensão (podem ser ar)

É importante notar que o valor da percentagem de resíduos sólidos da emulsão vinílica comercial varia entre 49 a 51% e no nosso caso a resina equivalente tem 1% mais (pouco significativo). Relativamente às emulsões com nanosílica incorporada esperava-se obter cerca de 52,5% de resíduos sólidos, mas em ambos os casos o valor é inferior.

Com base nestes resultados prosseguiu-se o trabalho tentando aumentar a % de Sil-1 na emulsão vinil/veova. Sabe-se que a Sil-1 se liga facilmente à água formando pontes de hidrogénio, portanto quando adicionada à solução coloidal em pequenas quantidades ($\approx 2,5\%$ na emulsão) não se detecta qualquer problema de dispersão. No entanto, quando se tenta aumentar a quantidade de Sil-1 verifica-se um grande aumento de viscosidade (aspecto tixotrópico) que dificulta bastante a polimerização (figura 11).



Figura 11 - Aspecto tixotrópico de uma solução com Sil-1.

O teor máximo de Sil-1 possível de incorporar numa emulsão, sem impossibilitar a polimerização, é 3%. Este teor foi determinado através do estudo do comportamento da Sil-1 em na solução coloidal, vendo este aumento significativo de viscosidade analisou-se a percentagem de Sil-1 necessária para este aumento brusco em água (Anexo 5 - tabela 4).

Analisando esses resultados, verifica-se que o limite de Sil-1 para atingir o efeito tixotrópico em água é os 13%.

Após este estudo, polimerizou-se uma emulsão do tipo Vinil/Veova com 3 % de Sil-1 e verificou-se uma certa dificuldade neste fabrico devido à viscosidade da emulsão ser mais elevada. Aplicou-se a emulsão num vidro e verificou-se que esta tinha mais “haze”. Notou-se ainda a existência de alguns aglomerados (figura 12).

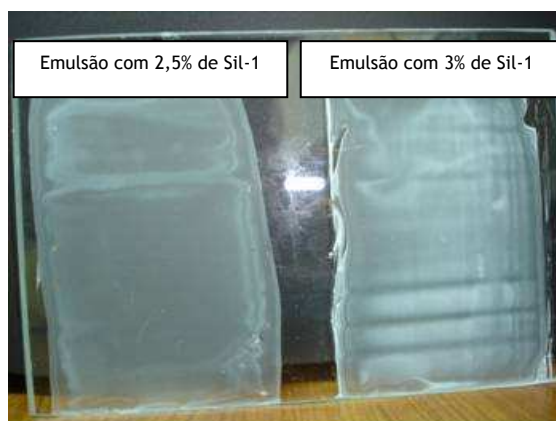


Figura 12 - Filmes das emulsões com 2,5% e com 3% de Sil-1.

A análise da distribuição do tamanho de partícula foi efectuada e verificou-se que este aumento de sílica prejudicou a polimerização na medida em que se deu uma maior aglomeração das nanopartículas. Isto é possível de visualizar através da distribuição do volume em função do diâmetro das partículas, que aumentou para cerca de 3 μm (figura 13), e da média do número de partículas em função do seu diâmetro (figura 14), que é cerca de 500 nm (maior que os 100 nm, máximo esperado).

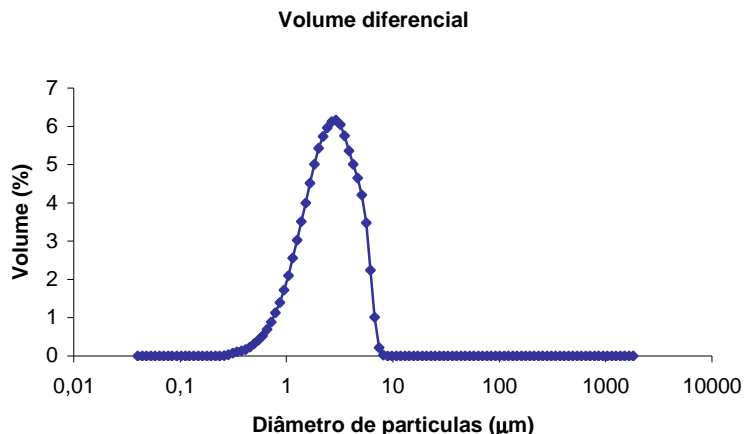


Figura 13 - Distribuição em volume do tamanho de partícula para a emulsão obtida após a polimerização com 3% de Sil-1.

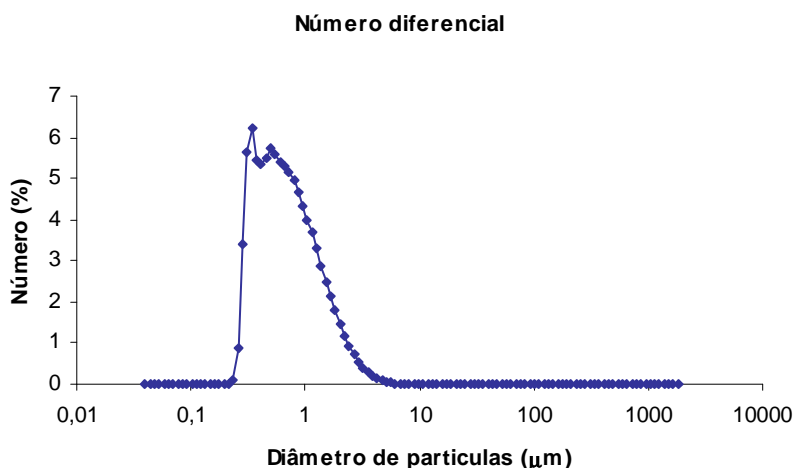


Figura 14 - Distribuição em número do tamanho de partícula para a emulsão obtida após a polimerização com 3% de Sil-1.

A percentagem de resíduos sólidos desta emulsão foi 38,5%, valor muito abaixo do que era esperado, 52,5%. Isto pode ter acontecido devido aos aglomerados que se formaram e se perderam quando a emulsão foi filtrada.

Os estudos na emulsão com 2,5% de Sil-2 desenvolveram-se tendo em conta o problema de incorporação de ar. Assim, começou-se por fabricar uma nova emulsão em que se adicionou o anti-espuma logo na solução coloidal (figura 15).

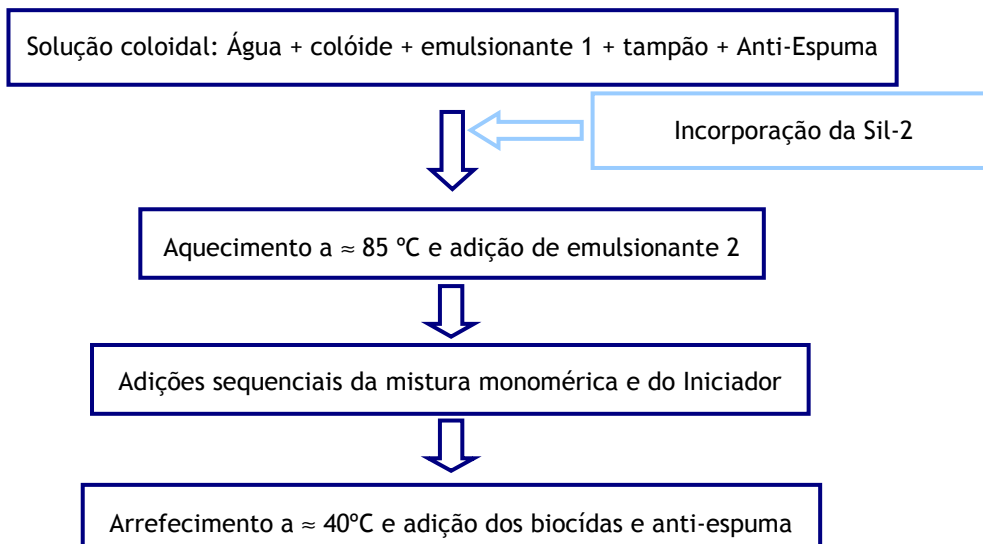


Figura 15 - Esquema da produção de uma resina Vinil/Veova com 2,5% de Sil-2, tendo a adição de Anti-Espuma na solução coloidal.

A produção desta resina decorreu normalmente, no entanto no final houve bastante dificuldade a filtrar esta emulsão devido à grande quantidade de resíduos sólidos. Após esta etapa, testou-se a % de resíduos sólidos obtendo-se 45,6% (valor esperado \approx 52,5%) e aplicou-se esta resina num vidro detectando-se bastantes picos, os maiores correspondiam a bolhas de ar.

Para estudar o tamanho das partículas existentes na emulsão e verificar se poderiam ter origem numa má dispersão da moagem, fez-se uma análise no Coulter-Contor da solução coloidal com Sil-2 e da emulsão final, obtendo-se os gráficos das figuras 16 e 17.

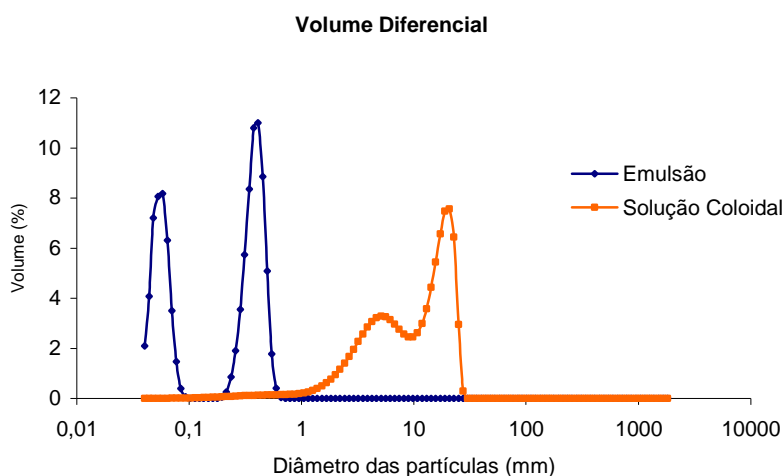


Figura 16 - Distribuição em volume do tamanho de partícula para a solução coloidal com Sil-2 e anti-espuma incorporado e para a emulsão obtida após a polimerização.

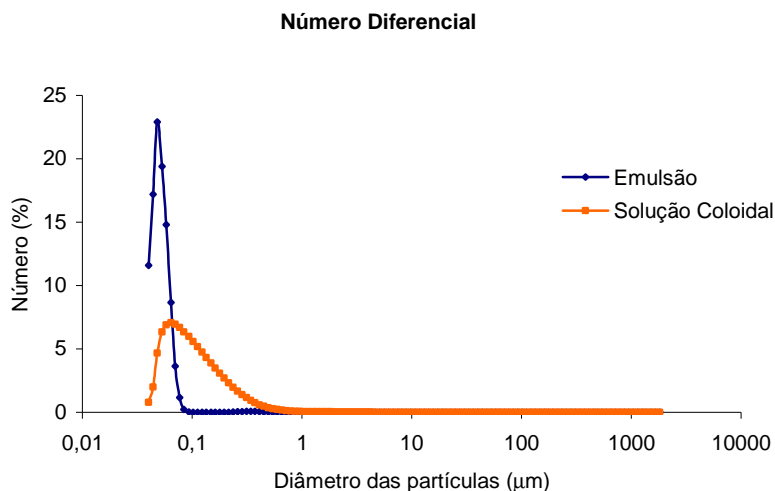


Figura 17 - Distribuição em número do tamanho de partícula para a solução coloidal com Sil-2 e anti-espuma incorporado e para a emulsão obtida após a polimerização.

Analisando o gráfico da figura 16, verifica-se que para a solução coloidal com Sil-2 e anti-espuma a maior % de volume é ocupada por partículas de diâmetro superior a 1 µm, tamanho superior ao que era esperado (menor que 0,1 µm). No caso da emulsão existe uma % de volume significativa ocupada por partículas com um diâmetro de 0,08 µm e outra ocupada por partículas com diâmetro de 0,5 µm. Comparando estes valores verifica-se que houve uma diminuição que pode ter ocorrido devido à grande quantidade de resíduos que ficou presa na rede de filtragem. Isto significa que o anti-espuma incorporado na solução coloidal prejudica o fabrico da emulsão, tal pode ocorrer pois este foi sujeito à temperatura de 88°C e no fabrico normal de uma emulsão não deve ultrapassar os 40°C.

Analisou-se ainda estes resultados ao microscópio óptico mas não foi possível visualizar se seriam aglomerados, concluindo-se este não seria um bom método de análise.

3.1.3 Análise de compatibilidades

Com o objectivo de perceber qual a causa do problema de incompatibilidade dos constituintes químicos da emulsão relativamente à Sil-2, decidiu-se testar a compatibilidade da solução coloidal (com e sem Sil-2) com os monómeros. Assim, simulou-se as condições experimentais e à solução coloidal (com e sem Sil-2) adicionou-se o monómero 1 e o monómero 2 (figura 18).

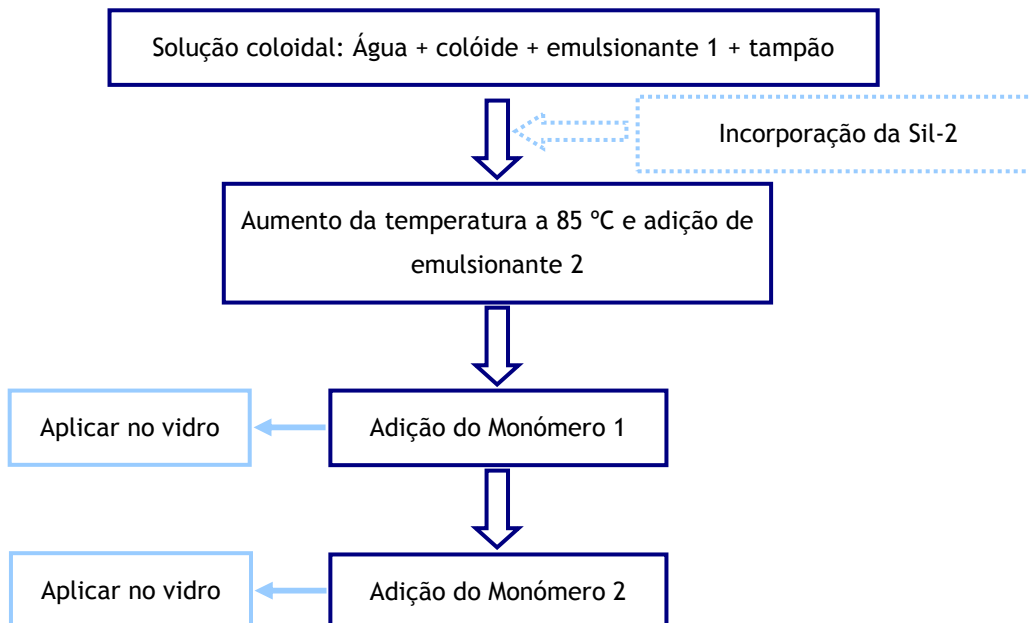


Figura 18 - Esquema do teste de compatibilidade da Sil-2 ao monómero 1 e 2 na resina Vinil/Veova.

Deste teste podemos verificar que ao adicionar o monómero 2 à solução coloidal + monómero 1 a mistura adquire um tom ligeiramente esbranquiçado, no entanto, se a solução coloidal contiver nanosílica este tom esbranquiçado é mais evidente (figura 19).



Figura 19 - Teste de compatibilidade de Sil-2 com o sistema vinil/veova: a) Sem Sil-2; b) Com Sil-2.

Devido a esse tom mais esbranquiçado procedeu-se à elaboração de uma emulsão apenas com o monómero 1. Esta emulsão, quando aplicada sobre vidro, apresenta uma menor quantidade de “piquinhos” e um maior “haze”, relativamente à emulsão com a mistura monomérica (figura 20).



Figura 20 - Comparação das emulsões com mistura monomérica e apenas monómero 1 incorporando Sil-2.

Nestes filmes eram visíveis alguns “piquinhos”, no sentido de analisar a existência de aglomerados de sílica nestas emulsões foi efectuado um estudo da distribuição do tamanho de partículas que pode ser observado nas figuras 21 e 22.

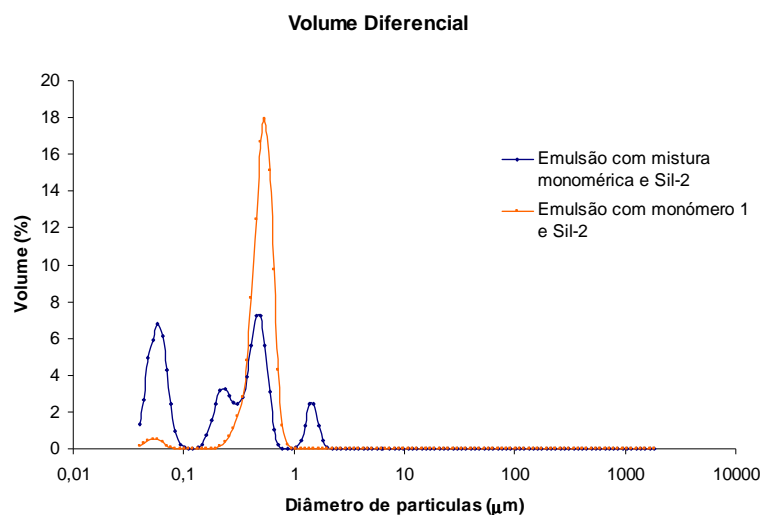


Figura 21 - Distribuição em volume do tamanho de partícula, para a emulsão obtida após a polimerização com mistura monomérica e Sil-2 e para a emulsão com monómero1 e Sil-2.

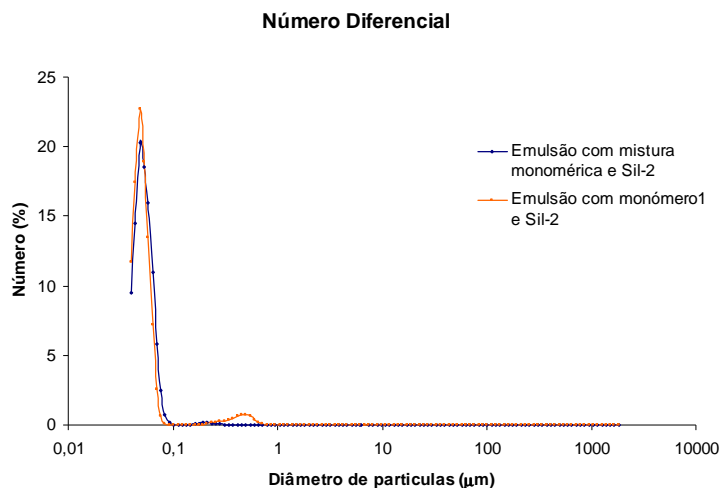


Figura 22 - Distribuição em número do tamanho de partícula, para a emulsão obtida após a polimerização com mistura monomérica e Sil-2 e para a emulsão com monómero1 e Sil-2.

Analisando esta distribuição de tamanhos de partícula verifica-se que em volume parece existir bastantes aglomerados com cerca de 545 nm. No entanto, quando analisamos em percentagem o número de aglomerados observa-se que estes não são significativos, sendo a maioria partículas com dimensões inferiores a 100 nm, tal como para a emulsão com a mistura monomérica.

Por fim, analisou-se estes piquinhos com uma lupa e verificou-se que são pequenas bolhas de ar incorporado, em ambos os casos.

Com o objectivo de confirmar se o Sil-2 é compatível com os monómeros realizou-se um teste em que se adiciona esta sílica ao monómero 1, ao monómero 2 e à mistura monomérica. Num frasco colocou-se o monómero 1 e 5% deste (em massa) de Sil-2 e agitou-se, numa placa de agitação magnética, até esta solução estar bem dispersa. Procedeu-se de igual modo para o monómero 2 e para a mistura monomérica.

Deste teste conclui-se que a nanosílica tem tendência a sedimentar em qualquer dos casos, ao fim de algumas horas, o que pode indicar uma certa incompatibilidade desta nanosílica com os monómeros.

3.1.4 Análises de microscopia electrónica I

Após estes estudos, sentiu-se a necessidade de confirmar se o teor de nanosílica incorporado nas emulsões, 5% relativamente à mistura monomérica, era o esperado, cerca de 2,5%. Para

tal recorreu-se às análises de TGA (análise termogravimétrica), os resultados obtidos foram os seguintes:

- Emulsão Padrão: 0,28%
- Emulsão com Sil-1: 2,58%
- Emulsão com Sil-2: 2,16%

Tendo em conta que estes valores são relativamente à emulsão padrão, verifica-se que não houve muitas perdas de sílica relativamente ao valor esperado, 2,5%.

No sentido de complementar o estudo das emulsões produzidas foram realizados ensaios de TEM (microscopia electrónica de transmissão), SEM (microscopia electrónica de varrimento) e CryoSEM (microscopia electrónica de varrimento criogénico). Inicialmente estes ensaios foram efectuados à emulsão padrão, à emulsão polimerizada com 2,5% de Sil-1 e à emulsão polimerizada com 2,5% de Sil-2, de forma a determinar-se qual o método de estudo mais adequado.

As emulsões para serem testadas por TEM foram diluídas a 0,005% em água. Das análises de TEM pode observar-se que na a emulsão padrão se encontram bem definidas as partículas de polímero (figura 23). Para a emulsão com Sil-1 verifica-se que esta nanosílica se encontra dispersa à superfície do polímero existindo um reforço dos interstícios da matriz, do mesmo modo, que parte da Sil-2 se encontra à superfície do polímero e outra parte dispersa na fase aquosa, provavelmente ligada ao colóide (figuras 24 e 25). No entanto, não podemos observar se existe nanosílica no interior do polímero devido à sua opacidade, logo nada se pode concluir quanto ao reforço da matriz polimérica.

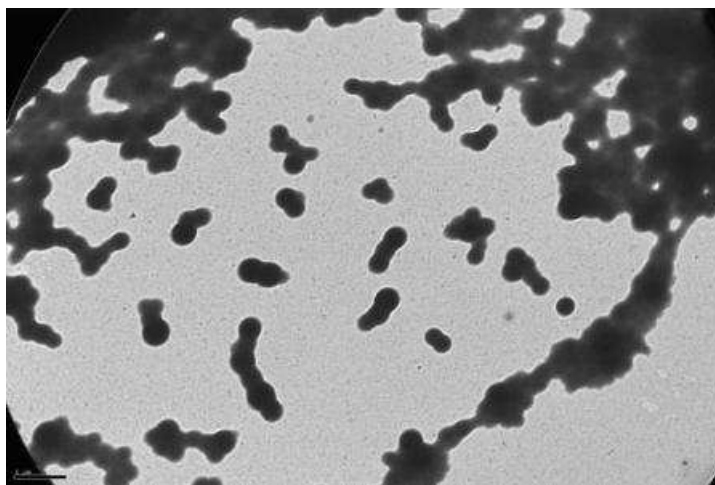


Figura 23 - Imagem de TEM da emulsão padrão (escala: 1 μ m).

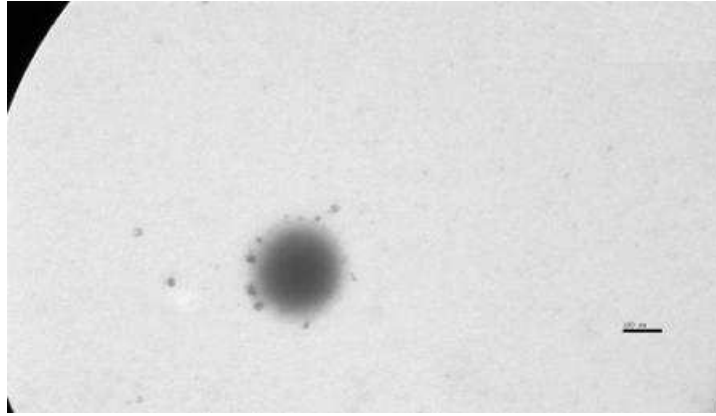


Figura 24 - Imagem de TEM da emulsão com 2,5% de Sil-1 (escala: 100 nm).

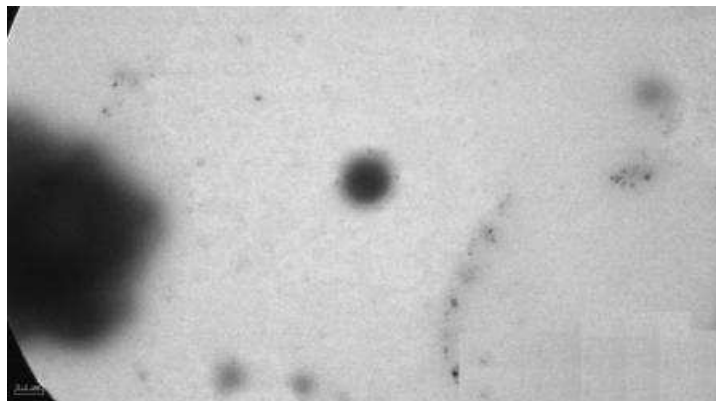


Figura 25 - Imagem de TEM da emulsão com 2,5% de Sil-2 (escala: 200 nm).

Através do SEM podemos confirmar a presença de nanosílica dispersa em ambas as emulsões, no entanto, existe uma maior aglomeração para o Sil-2. Para a emulsão padrão observa-se pela figura 26 a homogeneidade do fundo (que corresponde ao polímero). Nas Figuras 27 e 28 podem ver-se imagens de SEM das emulsões com Sil-1 e Sil-2, respectivamente.

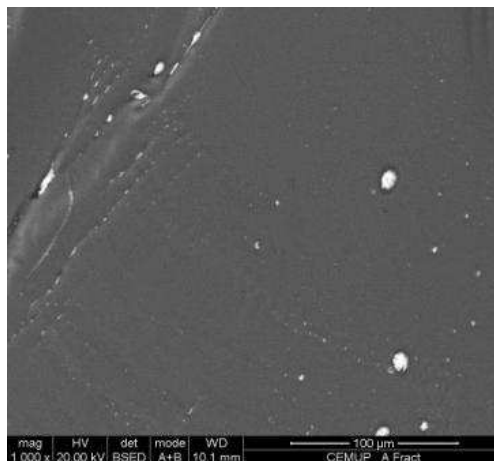


Figura 26 - Imagem de SEM da emulsão padrão.

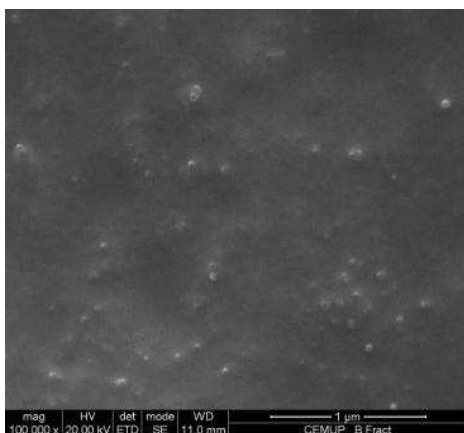


Figura 27 - Imagem de SEM da emulsão com Sil-1.

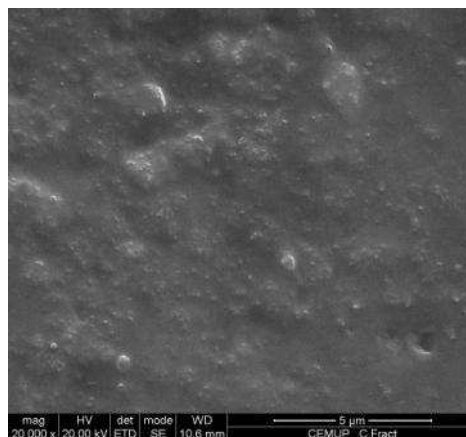


Figura 28 - Imagem de SEM da emulsão com Sil-2.

O CryoSEM foi um teste inconclusivo, apesar disso, permitiu-nos observar que a emulsão com Sil-1 tem uma grande heterogeneidade de tamanhos (figura 29) e as partículas de polímero estão envolvidas por uma massa que contém alguma nanosílica. São ainda visíveis alguns aglomerados de nanosílica na superfície das partículas de polímero.

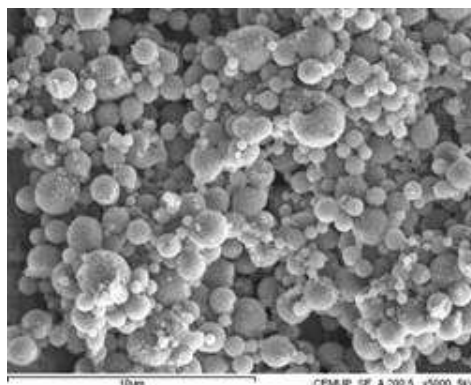


Figura 29 - Imagem de CryoSEM da emulsão com Sil-1.

Relativamente à emulsão com Sil-2 o teste foi inconclusivo pois o polímero encontrava-se numa superfície côncava e por limitações técnicas não foi possível obter uma análise fiável.

Assim, pode-se verificar que o TEM é o método de análise mais adequado aos nossos estudos e que permite analisar melhor qual a posição da sílica na solução.

3.1.5 Polimerização sem colóide protector

Como já foi referido antes, a Sil-2 tem revelado uma certa incompatibilidade durante a polimerização. Visto que o monómero 2 pode não ser a origem deste problema, continuamos

o nosso estudo testando de que forma é que o colóide podia estar a interagir com a Sil-2 e de que forma esta interacção prejudica a polimerização.

Assim, reproduziu-se uma solução coloidal, mas desta vez sem Emulsionante 1, e dispersou-se 5% de Sil-2 (relativamente à mistura monomérica), verificando-se que a nanosílica dispersou sem qualquer problema. Este resultado reforça a ideia de que a Sil-2 se liga facilmente ao colóide e estabiliza neste, dificultando depois a polimerização.

No sentido de confirmar esta teoria, decidiu-se polimerizar uma emulsão sem colóide (padrão) e uma sem colóide e com 2,5% de Sil-2.

Começou-se então por produzir a emulsão sem colóide e com 2,5% de Sil-2 segundo o esquema da figura 7 com a excepção de que se retirou o colóide na etapa da preparação da solução coloidal.

Durante a etapa de polimerização, verificou-se que se estava a formar uma massa sólida na fase líquida e que essa se estava a ligar ao veio de agitação. Parou-se então a polimerização e concluiu-se que esta massa era polímero não reagido devido à quantidade de emulsionante 1 e 2 não estar a compensar ausência do colóide.

De forma a compensar a ausência do colóide, reviu-se a formulação da emulsão e alterou-se a quantidade de emulsionante 2 para o quadruplo e adicionou-se 1% (relativamente ao polímero) do emulsionante 3.

No sentido de confirmar se estas alterações eram suficientes, produziu-se inicialmente a emulsão sem colóide (padrão) segundo o esquema da figura 30.

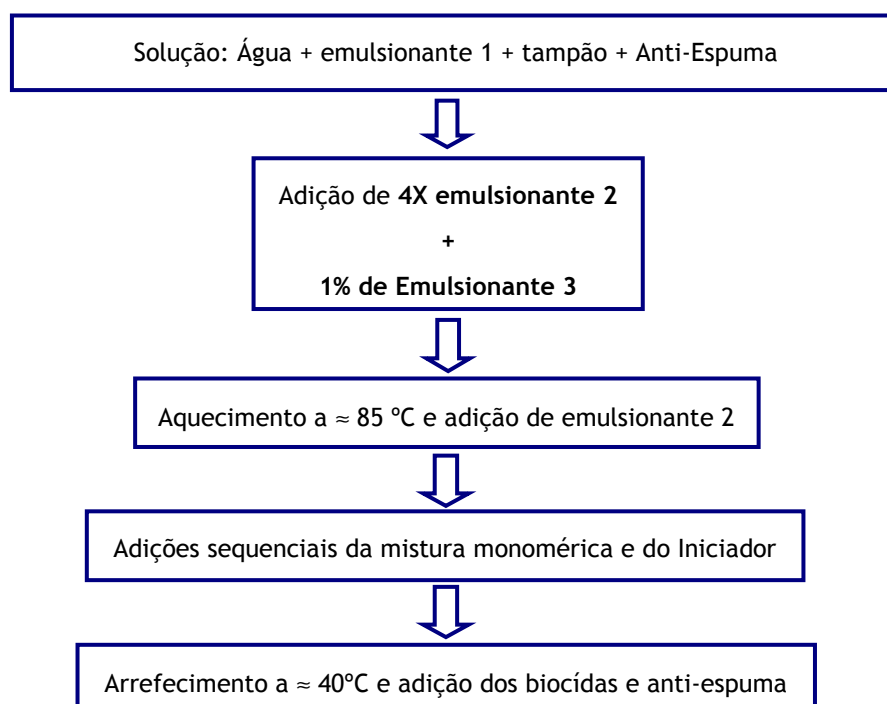


Figura 30 - Esquema da produção de uma resina Vinil/Veova sem colóide (padrão).

No final desta produção analisou-se que não houve formação de matéria sólida correspondente ao polímero. Aplicou-se um filme desta emulsão num vidro e verificou-se que ficava transparente e com algumas pequenas bolhas de ar.

Efectuou-se também o estudo da distribuição do tamanho de partículas (figura 31 e 32) e verificou-se que tanto em termos de distribuição em volume como em número, esta é uniforme e que a maioria das partículas tem um diâmetro de cerca de 100 nm. Para caracterizar esta tinta mediu-se ainda a % de resíduos sólidos e obteve-se 47,3%, sendo o esperado 49,3% logo a diferença não foi muito significativa.

Como se verificou que estas alterações nos emulsionantes compensaram a ausência do colóide, fez-se a polimerização da emulsão sem colóide e com 2,5% de Sil-2. Aplicou-se o filme desta emulsão e verificou-se que este era transparente e que tinha bastante micro espuma.

A distribuição do tamanho de partículas permitiu observar havia alguns aglomerados de partículas. Na distribuição em volume verifica-se a existência de um pico no volume das partículas ao diâmetro de 300nm, que não existe para a emulsão sem colóide (figura 31), assim como aos 150 nm, mas a maioria encontra-se abaixo dos 100 nm valor correspondente ao padrão. No entanto, em número a maioria das partículas tem um diâmetro mais pequeno que o valor da emulsão sem colóide (padrão), mas ainda se verifica algumas com 150nm (figura 32).

Para caracterizar esta tinta mediu-se ainda a % de resíduos sólidos e obteve-se 44,6%, sendo o esperado 51,8%. Isto significa que devem ter havido perdas durante a etapa de filtragem da emulsão.

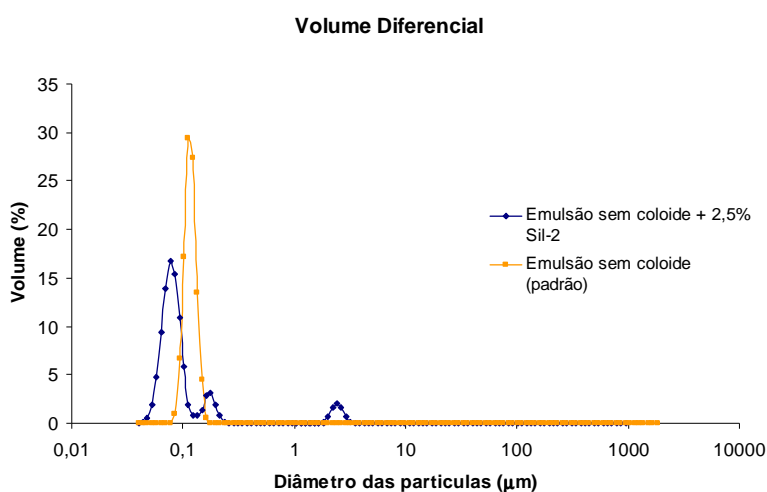


Figura 31 - Distribuição em volume do tamanho de partícula, para a emulsão obtida após a polimerização sem colóide (padrão) e para a emulsão obtida após polimerização sem colóide e com 2,5% de Sil-2.

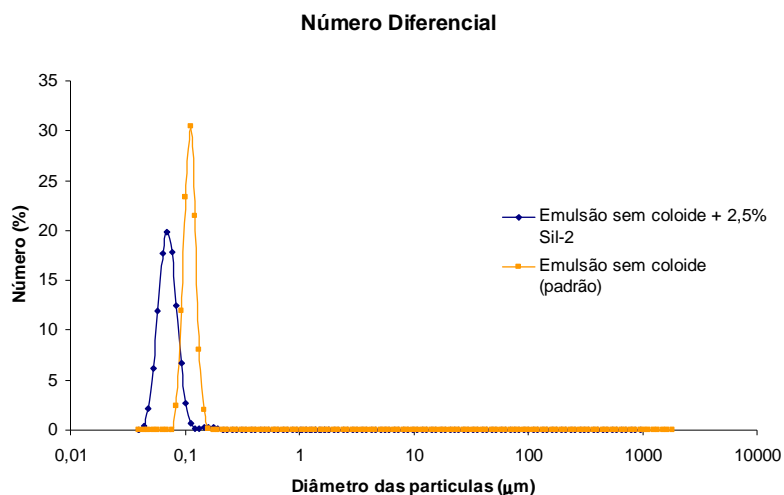


Figura 32 - Distribuição em número do tamanho de partícula, para a emulsão obtida após a polimerização sem colóide (padrão) e para a emulsão obtida após polimerização sem colóide e com 2,5% de Sil-2.

3.1.6 Análises de Microscopia Electrónica II

Como já tinha sido verificado, o estudo das emulsões realizados em ensaios de TEM foram os que obtiveram melhores resultados. Por isso, apenas foi utilizado este método de análise para observar as seguintes emulsões:

- Emulsão com 2,5% de Sil-2 (repetida);
- Emulsão só com Monómero 1 e com 2,5% de Sil-2;
- Emulsão sem colóide;
- Emulsão sem colóide com 2,5% de Sil-2.

Estas emulsões para serem testadas por TEM foram também diluídas a 0,005% em água.

Das análises de TEM, pode observar-se que na emulsão com 2,5% de Sil-2 (repetida) a nanosílica se encontra à superfície do polímero, no entanto, devido à opacidade do polímero nada se pode concluir quanto facto de existir Sil-2 no seu interior (figura 33). Relativamente à emulsão só com o monómero 1 e com 2,5% de Sil-2 verifica-se que, tal como no caso anterior, o polímero tem a sua superfície rodeada por Sil-2 e que não é visível o interior deste (figura 34).

Na figura 35 é possível visualizar o polímero da emulsão padrão sem colóide que parece ter menos opacidade.

A emulsão sem colóide com 2,5% de Sil-2 parece ter a nanosílica em redor do polímero e este parece ter coalescido (figura 36), mas de igual forma nada se pode concluir acerca do encapsulamento da nanosílica.

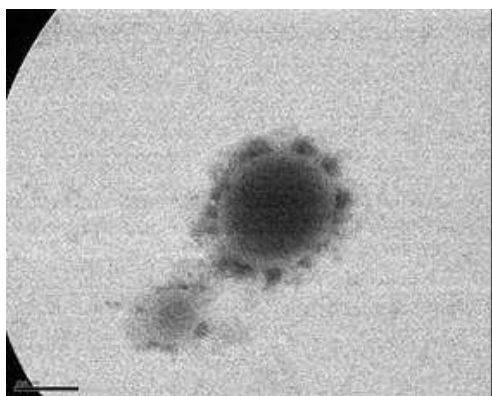


Figura 33 - Imagem de TEM da emulsão com 2,5% de Sil-2 (escala: 200nm).

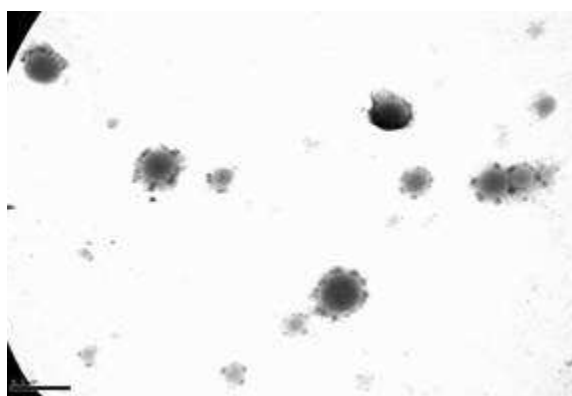


Figura 34 - Imagem de TEM da emulsão com monómero 1 e 2,5% de Sil-2 (escala: 500 nm).

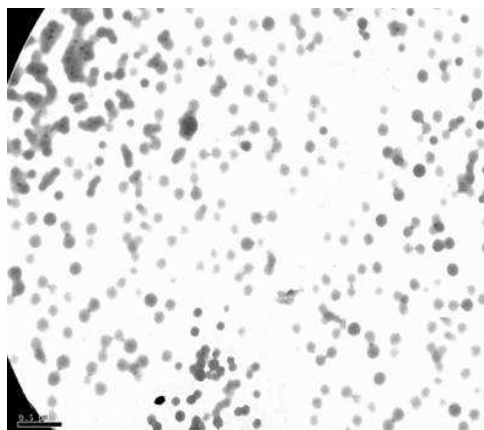


Figura 35 - Imagem de TEM da emulsão sem colóide (escala: 500 nm).

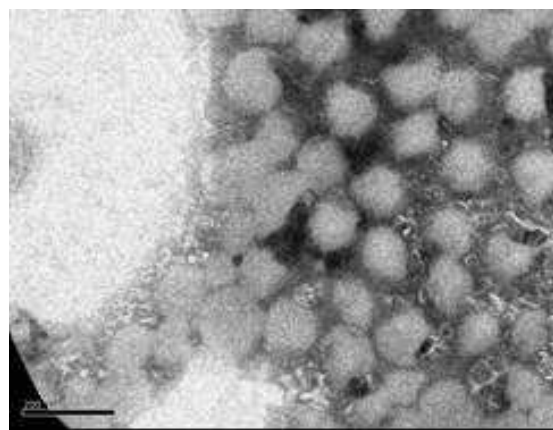


Figura 36 - Imagem de TEM da emulsão sem colóide e 2,5% de Sil-2 (escala: 200nm).

Analisando as figuras 33 e 36, imagens TEM da emulsão obtida por polimerização com 2,5% de Sil-2, com colóide e sem colóide, respectivamente, observa-se que a Sil-2 em ambos os casos parece não ter encapsulado no polímero, logo não há diferenças significativas entre os dois casos.

Ao observar estas figuras verificamos que têm uma fraca qualidade de imagem, pelo que se vão ter de repetir estas análises noutra local utilizando outro equipamento de microscopia electrónica de transmitância (TEM).

3.2 Mistura pós-síntese

Além do método de incorporação da nanosílica antes da polimerização, aplicado às emulsões vinílicas, estudou-se o de incorporação por pós-síntese para as emulsões acrílicas, estiro-acrílicas e para as vinílicas.

3.2.1 Pré-dispersão da nanosílica

Neste estudo, começou-se por tentar aumentar a quantidade de Sil-1 possível de dispersar em água e para isso investigou-se qual seria o melhor dispersante ou emulsionante.

Assim, sabíamos já que em água é necessário dispersar 13% de Sil-1 para se atingir o ponto tixotrópico, então começamos por testar alguns dispersantes de modo a superar este valor e atingir os 20%. Como podemos ver no Anexo 6 - tabela 5, para o dispersante 1 (D1) testamos três valores de percentagens, mas com nenhum deles se conseguiu atingir o valor da percentagem de Sil-1 em água. De seguida, analisou-se os dispersantes 2, 3 e 4 (D2, D3 e D4, respectivamente) nas percentagens aconselhadas nas fichas técnicas dos produtos e verificou-se que com estes também não se conseguia aumentar a percentagem até aos 20% pretendidos.

No caso do dispersante 2 (D2), para testarmos se poderia ter influencia a sua quantidade, após a solução com 0.1% ter atingido o ponto tixotrópico adicionou-se 0,1% de D2 e obteve-se uma solução bastante viscosa (quase sólida), concluindo-se que a percentagem descrita na ficha técnica era a indicada também para a solução em estudo.

Tentou-se ainda utilizar ureia para facilitar a dispersão. É conhecido o efeito da ureia para quebrar pontes de hidrogénio. Desta forma, a ureia poderia fazer uma interposição entre as pontes de hidrogénio que se criam entre as partículas de Sil-1, solvatando-as e fazendo assim com que se possa aumentar a quantidade de nanosílica em solução. A solução com ureia foi de facto a que obteve os melhores resultados (Anexo 6 - tabela 5), conseguiu-se atingir os 18,9% de Sil-1 com 7,5% de ureia. No entanto, quando se tentou aumentar a produção desta solução para 1 kg, para adicionar às emulsões comerciais, apenas se conseguiu atingir os 16% de Sil-1. Além disso, adicionando-se esta solução às emulsões comerciais estas ficavam bastantes viscosas, não sendo esta uma solução viável. Tentou-se então aumentar a percentagem de ureia para os 12,4% obtendo-se uma solução com 17% de Sil-1, resultado pior que o obtido com 7,5% (Anexo 6).

Por fim, estudou-se o efeito dos emulsionantes que utilizamos para o fabrico da emulsão vinílica. Assim, utilizando as percentagens descritas nas fichas técnicas, observou-se que prejudicavam a quantidade de Sil-1 em água fazendo com que não se conseguisse atingir os 13% (Anexo 6).

Como continuamos com o problema do efeito tixotrópico provocado por o uso da Sil-1, fizemos o mesmo teste utilizando a Sil-2 (esperando que esta nanosílica apesar de ter um tratamento de superfície fique em redor do polímero, uma vez que se trata de uma adição pós polimerização), mas testando agora só alguns emulsionantes.

Inicialmente estudou-se o efeito de 3,5% de emulsionante 1 na solução com 20% de Sil-2 e verificou-se que não era tão viscosa como as anteriores facilitando o seu manuseamento. Preparou-se então um volume maior desta solução, agora com 25 % de Sil-2 e 3,5% de Emulsionante 1, para testar as emulsões estireno-acríticas (EA1 e EA2), a emulsão acrílica (A1) e a emulsão vinílica (V1). Fez-se o teste da % de Resíduos sólidos que variou entre os 32 e os 35%, como era esperado. Repousou durante a noite e quando se foi a aplicar em vidro verificou-se que havia muita sedimentação principalmente para a V1 e para a A1. As estireno-acríticas como tinham sedimentado pouco agitaram-se e espalharam-se num vidro. Verificou-se depois de seco que havia alguns aglomerados de partículas.

Como os resultados obtidos não foram os esperados, testou-se o emulsionante 2 (que não molhou a sílica), o Emulsionante 3 (não iónico) e testaram-se ainda outras percentagens de Emulsionante 1: 2, 3,5, 5 e 10%. Os resultados mais promissores foram com os 10% de Emulsionante 1.

Iniciou-se o estudo preparando uma pequena solução com 20% de sílica Sil-2 e 10% de Emulsionante 1. A esta solução juntou-se a Emulsão vinílica e esta ficou bastante viscosa concluindo-se a incompatibilidade às resinas vinílicas. Isto pode ocorrer por dois factores: devido à existência de um colóide na emulsão estabiliza com a Sil-2 e prejudica a incorporação da nanosílica nesta emulsão comercial, ou devido ao facto desta emulsão ter características ácidas (pH próximo dos 4) e ao juntar-se com a solução com Sil-2, como o pH da emulsão é próximo do seu ponto isoeléctrico, reage e a nanosílica aglomera ficando uma solução bastante viscosa.

Para verificar qual das hipóteses acima descritas estava correcta, produziu-se uma emulsão sem colóide e mediu-se o pH 4,3. Preparou-se uma da solução de 10% de emulsionante 1 e 24% de Sil-2. Quando se adicionou a emulsão sem colóide (42% em massa) à solução com Sil-2 (58% em massa) verificou-se que a viscosidade aumentou imediatamente. Experimentou-se aumentar o pH com amónia para 9,9 e verificou-se que a solução atingiu a viscosidade inicial.

Assim, pode-se concluir que para as emulsões vinílicas não é possível o método de pós adição, devido ao pH da emulsão ser ácido e estar próximo do ponto isoeléctrico da Sil-2.

Com intuito de testar as resinas estiro-acrílicas e a acrílica em estudo, preparou-se um volume maior de solução de 10% de emulsionante 1 e 24% de Sil-2, sujeite à moagem com esferas de vidro durante 90 minutos. Juntou-se às emulsões dispersando-a com um agitador de Cowles e analisou-se a % de resíduos sólidos (tabela 4) e os filmes aplicados em vidro, que tinham bastantes fissuras (Anexo 7).

O valor da % de resíduos sólidos que se pretendia obter era cerca de 35% e o valor de % de sílica em emulsão é 14%, pois são as características de um produto comercial já existente no mercado.

As misturas efectuadas da solução com pré-adição de Sil-2 - de 46% (em massa) e 42% (em massa) - às emulsões comerciais acrílicas e estireno-acrílicas, respectivamente, tinham o objectivo de atingir esse valor, 35% e 14%, respectivamente.

Tabela 2 - Características das resinas EA1, EA2 e A1.

Emulsão	% Resíduos Sólidos	Descrição do filme	% de Sil-2 (TGA)	Viscosidade de Brookfield (cp)
EA1	37.7	Bastante esbranquiçado, sem fissuras e com algumas bolhas de ar	12.01	7610
EA2	37.4	Bastante esbranquiçado, sem fissuras e com algumas bolhas de ar	12.1	7050
A1	34.4	Ligeiramente esbranquiçado, sem fissuras e com algumas bolhas de ar	11.37	3630

Assim, analisando a tabela 2, podemos observar que a % de resíduos sólidos das emulsões produzidas são próximas dos 35% que se pretendia atingir. A quantidade de Sil-2 nas emulsões também teve resultados muito próximos dos esperados - 12%.

A viscosidade registada é para testes de estabilidade das emulsões (um mês a 50 °C), que ainda estão a decorrer.

Para resolver problema da fissuração dos filmes aplicados em vidro, acrescentou-se 2% de coalescente e verificou-se uma diminuição de espuma e de viscosidade (tabela 2). Aplicou-se novamente em vidro e visualizou-se os filmes (Anexo 8), estes estavam agora ligeiramente esbranquiçados (principalmente no caso das resinas estireno-acrílicas), mas secos já não tinham fissuração.

Analisou-se ainda a distribuição do tamanho de partículas para as emulsões modificadas com a solução de 24% de Sil-2 e 10% de emulsificante 1 comparando-se com um “padrão” composto por a emulsão comercial com uma solução com 10% de emulsificante 1.

Observando os gráficos (figura 37 e 38) da distribuição em número e em volume para a emulsão estireno-acrílica 1, podemos confirmar que o tamanho das partículas é cerca de 100 nm.

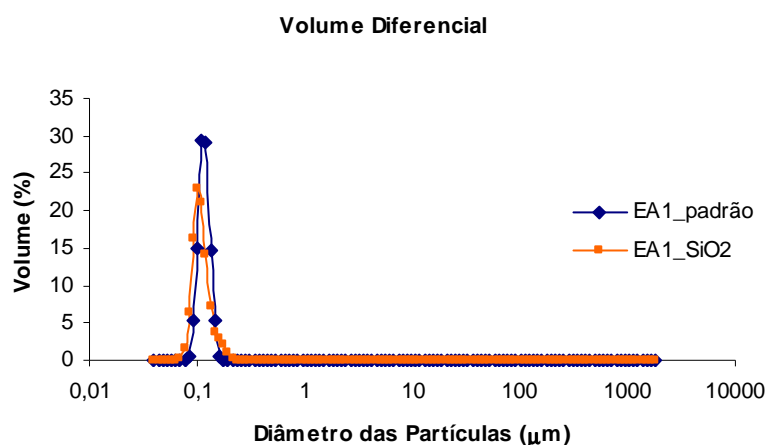


Figura 37 - Distribuição em volume do tamanho das partículas para a emulsão EA1 (padrão) e para a emulsão EA1 obtida após a mistura com solução com Sil-2.

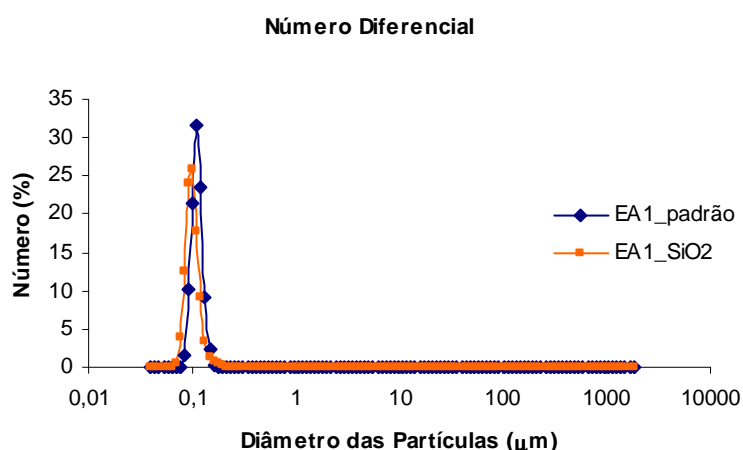


Figura 38 - Distribuição em número do tamanho das partículas para a emulsão EA1 (padrão) e para a emulsão EA1 obtida após a mistura com solução com Sil-2.

As distribuições em volume e em número do tamanho de partículas da emulsão estireno-acrílica 2 modificada com nanosílica são idênticas às da estireno-acrílica 1. Assim como, as distribuições das emulsões padrão correspondentes também são.

A distribuição em volume da emulsão estireno-acrílica 2 modificada com sílica, apenas difere da anterior, na medida em que tem um pico na zona dos 200 nm (figura 39), ou seja alguma aglomeração da nanosílica que quando vista na distribuição em número não é significativa (figura 40).

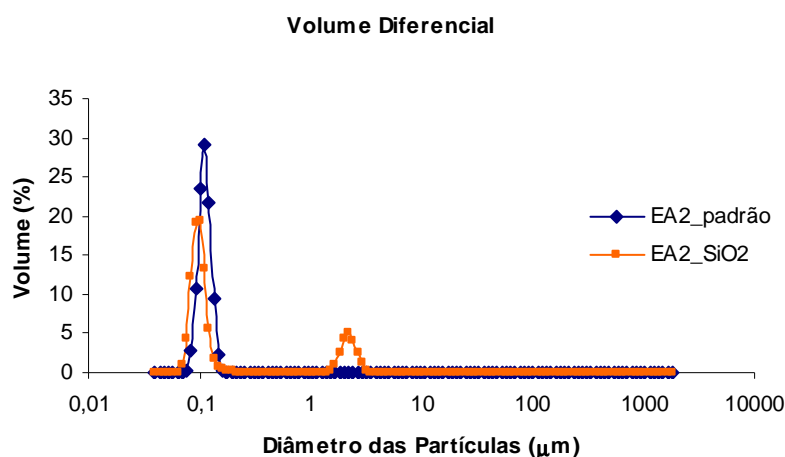


Figura 39 - Distribuição do volume em função do tamanho das partículas para a emulsão EA2 (padrão) e para a emulsão EA2 com Sil-2.

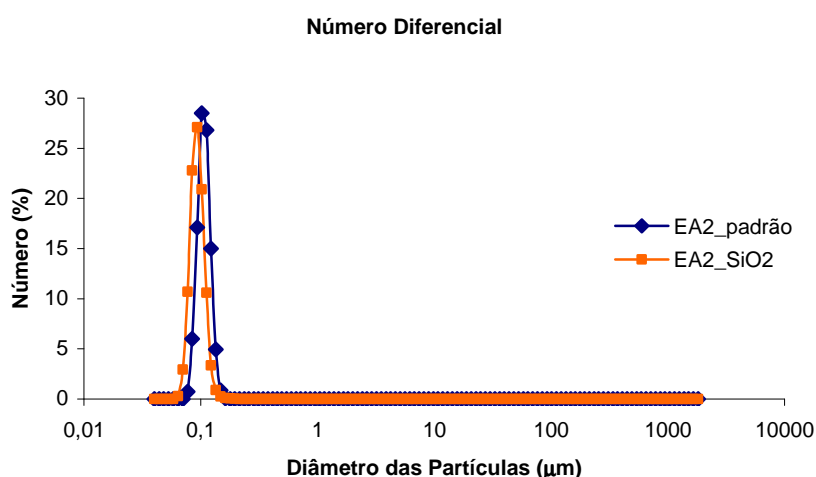


Figura 40 - Distribuição do número em função do tamanho das partículas para a emulsão EA2 (padrão) e para a emulsão EA2 com Sil-2.

Relativamente à emulsão acrílica analisando a distribuição em volume (figura 41), verifica-se que existe uma % em volume significativa ocupada por partículas com um diâmetro de 180 nm, outra ocupada por partículas com diâmetro de 410 nm e outra por partículas de 90 nm. No entanto, analisando a distribuição em número (figura 42), verifica-se que a maioria das partículas tem um diâmetro inferior aos 100 nm.

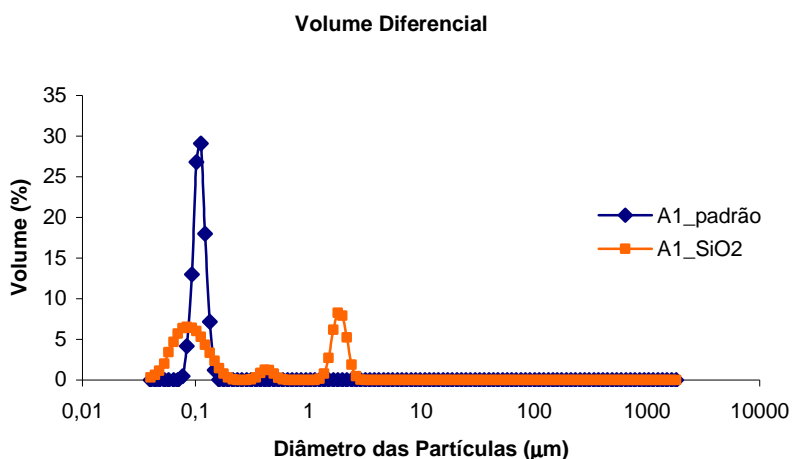


Figura 41 - Distribuição em volume do tamanho das partículas para a emulsão A1 (padrão) e para a emulsão A1 obtida após a mistura com a solução com Sil-2.

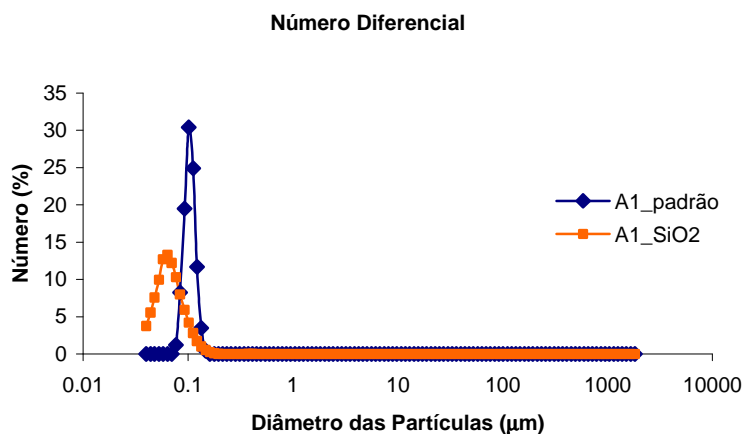


Figura 42 - Distribuição em número do tamanho das partículas para a emulsão A1 (padrão) e para a emulsão A1 obtida após a mistura com a solução com Sil-2.

3.2.2 Análises de microscopia electrónica

Por fim, analisaram-se estas emulsões em TEM e verificou-se que quanto às estireno-acrílicas nada se podia concluir, pois devido à fraca qualidade da imagem não se consegue ver nem o polímero nem a Sil-2 (figura 43 e 44).

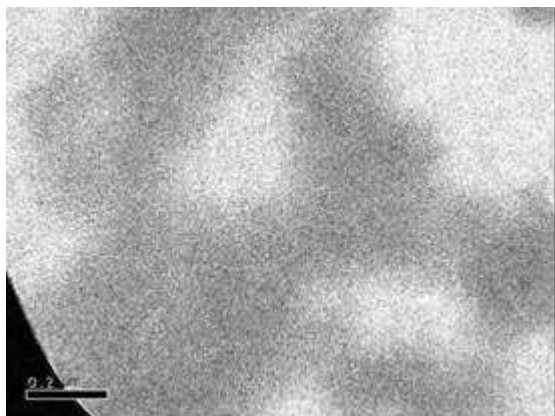


Figura 43 - Imagem de TEM da emulsão EA1 modificada com Sil-2 (escala: 0,2 μm).

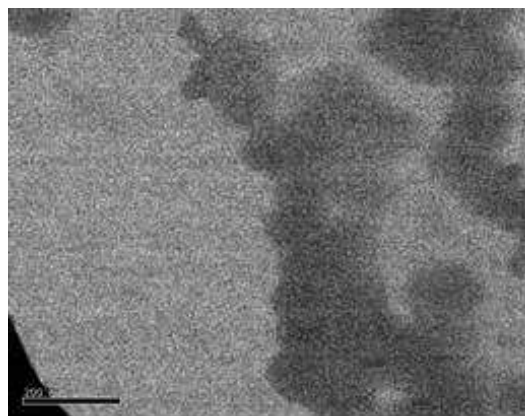


Figura 44 - Imagem de TEM da emulsão EA2 modificada com Sil-2 (escala:200 nm).

Relativamente à análise da emulsão acrílica verificou-se que a nanosílica se encontra nos interstícios da matriz polimérica, no entanto ainda existe alguns problemas de aglomeração que serão necessários estudar (figura 45).

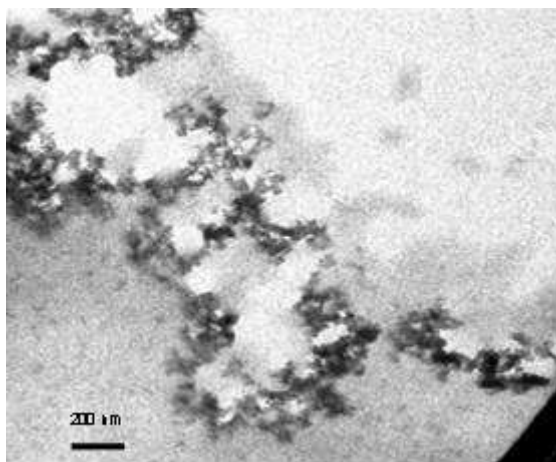


Figura 45 - Imagem de TEM da emulsão A1 modificada com Sil-2 (escala: 200nm).

A emulsão estireno-acrílica 3 (EA3), utilizada da incorporação em tintas, também foi observada pelos ensaios de TEM (figura 46) e verificou-se que existia nanosílica incorporada nos interstícios da matriz polimérica fazendo o seu reforço. Detectou-se também alguma aglomeração, facto que terá de ser melhorado.

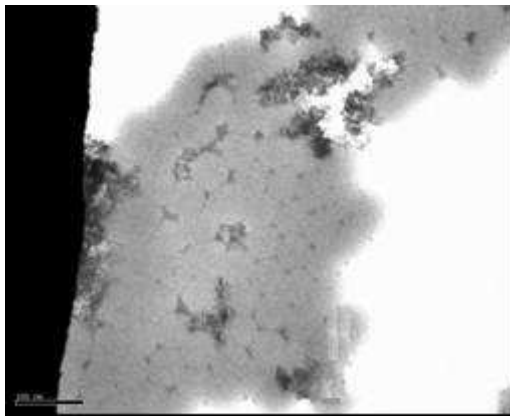


Figura 46 - Imagem de TEM da emulsão EA3 modificada com Sil-2 (escala: 200nm).

Fez-se também uma análise TEM ao produto comercial, figura 47, e verificamos que a nanosílica se encontra à superfície do polímero fazendo um reforço da matriz polimérica, tal como acontece nas nossas emulsões.

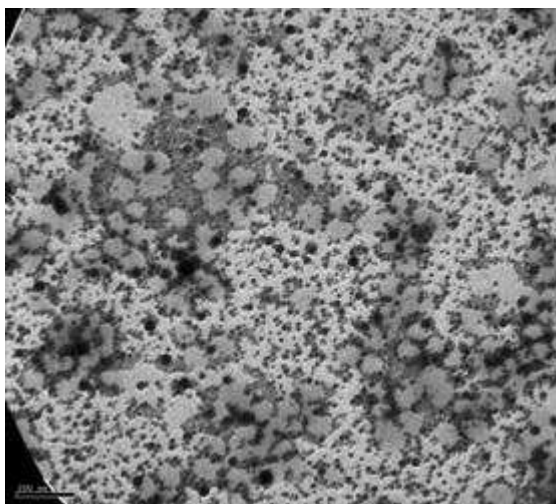


Figura 47 - Imagem de TEM do produto comercial (escala: 200nm).

3.2.3 Incorporação em formulações de tintas

Como os resultados obtidos foram favoráveis, produziu-se as emulsões em maior quantidade para incorporar nas tintas.

Seguiu-se o mesmo procedimento moendo com esferas de vidro durante 90 minutos e no final para a produzir a Tinta 1, adicionou-se 42% (em massa) de uma emulsão estireno-acrílica 3 (EA3) com 58 % (em massa) da solução que contém 24% de Sil-2 dispersando durante 15 minutos. Por fim, fabricou-se a tinta reajustando os seus parâmetros.

Na produção da Tinta 2, adicionou-se 46% (em massa) da emulsão A1 com 54 % (em massa) da solução que contém 24% de Sil-2 dispersando durante 15 minutos. Por fim, fabricou-se a tinta reajustando os seus parâmetros.

Mediu-se as % de resíduos sólidos e fez-se os ensaios de TG (tabela 3).

Tabela 3 - Resultados das análises de TG e da % de Resíduos sólidos para as tintas produzidas.

Emulsão / Tinta	% resíduo sólido	% TG
EA3_modificada	37,0	12.01
Tinta 1_modificada	51,0	28.09
Tinta 1_padrão	50,0	22.78
A1_modificada	34,9	10.48
Tinta 2_modificada	51,5	35.16
Tinta 2_padrão	49,3	31.08

Das análises de TG, podemos verificar que apesar de partirmos em ambos os casos de soluções com 24% de Sil-2 e obtemos emulsões com 12% e 10% de nanosílica, que originaram tintas com 5% e 4%, respectivamente. Assim, o próximo passo deverá ser estudar o efeito destas percentagens de nanosílica em aplicações destas tintas.

A % de resíduos sólidos das emulsões EA3_modificada e A1_modificada (tabela 3) é próxima do esperado (35%)

Análises às tintas após uma semana do seu fabrico permitiram concluir que nas tintas padrões existia um líquido sobrenadante que não era visível nas modificadas.

Os testes de aplicação e desempenho das tintas estão a ser efectuados na CIN para verificar as vantagens destas tintas relativamente às existentes.

4 Conclusões

O principal objectivo deste trabalho foi desenvolver um processo que permita a incorporação de óxidos metálicos em matrizes poliméricas. No final do projecto, foi possível concluir que tanto pelo método de incorporação pré-síntese como pelo método de adição pós-mistura, parte do objectivo foi atingido, na medida em que se conseguiu o reforço dos interstícios da matriz, mas (aparentemente) não do reforço da matriz polimérica (encapsulação).

Foram estudados métodos de dispersão prévia da nanosílica em solução aquosa devido à existência do problema da sua aglomeração, originando a perda do carácter nanoparticulado. O mais eficaz, como podemos ver pela aplicação do filme e pela distribuição do tamanho de partículas, foi a moagem com as esferas de vidro ou zircónio.

A polimerização em emulsão com pré-adição de 2,5% de Sil-1 decorre bem e as nanopartículas ficam na superfície das partículas de polímero emulsionado, originando o reforço dos interstícios da matriz. No entanto, não é possível aumentar a quantidade de Sil-1 em emulsão porque logo aos 3% a emulsão torna-se bastante viscosa e há aglomeração da nanosílica. Isto acontece devido ao carácter tixotrópico da Sil-1.

A polimerização com Sil-2 ocorre com mais dificuldades e forma bastante micro-espuma, efeito que não pode ser ultrapassado pela incorporação do anti-espuma na solução coloidal, uma vez que as altas temperaturas a que esta é sujeita vai fazer com que o anti-espuma prejudique o fabrico da emulsão.

O estudo de compatibilidade da Sil-2 com os monómeros permitiu verificar que esta era mais evidente com o monómero 2, mas não de forma muito significativa, uma vez que no filme da emulsão sem monómero 2 se detectou menos “picos” (bolhas de ar) mas no entanto maior “haze”.

Com este estudo verificou-se ainda alguma incompatibilidade da Sil-2 aos monómeros, daí que o método mais adequado da adição da nanosílica seja mesmo à solução coloidal.

Análises a estas emulsões com Sil-2 permitiram concluir que apesar das dificuldades ocorridas nas polimerizações, não há perdas significativas de nanosílica e formou-se um reforço dos interstícios da matriz, uma vez que a Sil-2 se encontra na superfície do polímero. Quanto ao reforço da matriz polimérica devido à opacidade do filme do polímero nada se pode concluir.

Das análises das emulsões com os diferentes métodos de microscopia electrónica, concluiu-se que a microscopia electrónica de transmissão (TEM) era a mais indicada para as nossas amostras. No entanto, devido à fraca qualidade das imagens obtidas, terá de se experimentar outro equipamento com esta tecnologia.

A Sil-2 liga-se facilmente ao colóide e estabilizada por este em dispersão aquosa, podendo dificultar a sua encapsulação durante a polimerização. Para esclarecer esta questão, produziu-se uma emulsão sem colóide e com 2,5% de Sil-2 onde se verifica que ficou apenas à superfície, não tendo aparentemente sido encapsulada pelo polímero. Assim, não parece haver vantagem na polimerização sem colóide protector.

O método de adição pós-mistura foi utilizado no sentido de se conseguir incorporar maior percentagem de nanosílica e obter o reforço dos interstícios da matriz.

Este objectivo não foi possível de atingir utilizando a Sil-1, devido ao seu carácter tixotrópico.

Com a Sil-2, conseguimos preparar uma solução com 10% de Emulsionante 1 e 24% de nanosílica que adicionada às emulsões comerciais produziu emulsões com aproximadamente 35% de sólidos dos quais 12% são sílica (condições que pretendíamos atingir).

O método de adição pós-mistura não é aplicável para as emulsões vinílicas (devido ao seu carácter ácido favorecer a aglomeração da nanosílica (ponto isoeléctrico também correspondente a um pH ácido), só sendo aplicável para emulsões estireno-acrílicas e acrílicas (com características básicas).

As análises de TEM permitiram concluir que nas emulsões acrílicas e estireno-acrílicas as nanopartículas de Sil-2 tendem a ficar à superfície do polímero como era esperado, no entanto, ainda existe um problema na dispersão que precisa de ser revisto.

A incorporação destas emulsões nas tintas é um processo viável e as tintas produzidas não apresentam sedimentação. Estão a ser efectuados na CIN teste de aplicação e desempenho das tintas para verificar as vantagens destas tintas relativamente às existentes.

5 Avaliação do Trabalho Realizado

5.1 Objectivos Realizados

O principal objectivo deste projecto foi desenvolver um processo que permita a incorporação de óxidos metálicos (por exemplo sílica) em matrizes poliméricas. No final, verificou-se que os processos de incorporação pré-síntese e de mistura pós-síntese corresponderam a este objectivo na medida em que a nanosílica ficou na superfície do polímero criando um reforço dos interstícios da matriz polimérica.

A implementação em tintas das emulsões produzidas pelo método de pós-síntese é um processo viável, já efectuado para as emulsões acrílicas e estireno-acrílicas.

No caso das tintas intumescentes, sabemos que as emulsões que mais beneficiam o aumentando o seu tempo de resistência ao fogo são as do tipo vinil/veova. No entanto nestas ainda não se conseguiu fazer a incorporação pré-síntese de quantidades de nanosílica superiores a 2,5 % e o processo de adição pós-síntese não é viável.

5.2 Limitações e Trabalho Futuro

O objectivo de incorporar a nanosílica com tratamento de superfície (Sil-2) criado para fazer reforço da matriz polimérica vinílica (encapsulação) não foi aparentemente atingido devido a uma certa incompatibilidade da sílica relativamente aos monómeros. Por isso, será interessante estudar a utilização de 4-vinilpiridina como co-monómero em polimerização vinílica, a qual, tendo características básicas, terá uma maior afinidade para a Sil-1.

As nanopartículas de sílica tem uma grande tendência a aglomerar, por isso, apesar de no método de adição pós-síntese elas se encontrarem nos interstícios, será importante rever o método de dispersão de modo a atingir uma distribuição homogénea para a contribuição para uma estrutura mais forte. A utilização de ultra-sons com sonda de potência regulável será uma das técnicas de dispersão a testar.

Os testes de resistência ao fogo com as tintas preparadas ainda não foram possíveis de efectuar face a atrasos na instalação do equipamento, estando agendados para um futuro próximo.

5.3 Apreciação final

O trabalho desenvolvido foi bastante útil e proveitoso. Este trouxe conhecimentos e permitiu corresponder ao objectivo proposto — desenvolvimento de um método de incorporação de nanocompósitos na matriz polimérica.

Considera-se que houve uma resposta positiva aos objectivos propostos, nunca deixando de referir que será possível continuar a desenvolver mais trabalho na área abrangida pelo tema desta tese.

6 Referências

Bauer, F., Ernst, H., Decker, U., Findeisen, M., Gläsel, H.-J., Langguth, H., Hartmann, E., Mehnert, R., Peuker, C. Preparation of Scratch and Abrasion Resistant Polymeric Nanocomposites by Monomer Grafting onto Nanoparticles, 1. *Macromolecular Materials and Engineering*, **201**, 2654-2659, 2000.

Bauer, F., Gläsel, H.-J., Ernst, H., Findeisen, M., Hartmann, E., Langguth, H., Mehnert, R., Schubert R. Preparation of Scratch and Abrasion Resistant Polymeric Nanocomposites by Monomer Grafting onto Nanoparticles, 2^a. *Macromolecular Materials and Engineering*, **201**, 2765-2770, 2000.

Bauer, F., Sauerland, V., Gläsel, H.-J., Ernst, H., Findeisen, M., Hartmann, E., Langguth, H., Marquart, B., Mehnert, R. Preparation of Scratch and Abrasion Resistant Polymeric Nanocomposites by Monomer Grafting onto Nanoparticles, 3^a. *Macromolecular Materials and Engineering*, **287**, 546-552, 2002.

Ding, X., Zhao, J., Liu, Y., Zhang, H., Wang, Z., *Materials Letters*, **58**, 3126-3130, 2004.

Ding, X., Wang, Z., Han, D., Zhang, Y., Shen, Y., Wang, Z., Niu, L. An effective approach to synthesis of poly(methyl methacrylate)/silica nanocomposites. *Nanotechnology*, **17**, 4796-4801, 2006.

Mahdavian, A., Ashjari, M., Makoo, A. Preparation of poly(styrene-methyl methacrylate)/SiO₂ composite nanoparticles via emulsion polymerization. An investigation into the compatibilization. *European Polymer Journal*, 2006.

Mesquita, L.M.R.; Piloto, P.A.G.; Vaz, M.A.P; Vila Real, P.M.M. Ensaio de resistência ao fogo de vigas em aço protegidas com tinta intumescente. *Artigo apresentado nas actas do 6º Congresso Nacional de Mecânica Experimental ISBN nº 972-8826-09-5, 22-24, 2005.*

Duquesne, S., Magnet, S., Jama, C., Delobel, R., Intumescent paints: fire protective coatings for metallic substrates. *Surface & Coatings Technology*, 180-181, 302-307, 2004..

Tiarks, F., Wieser, H., Schuler, B., Leuninger, J., Rupaner, R. Dispersiones acuosas de nanocompuestos para aplicaciones de pintura. *Pinturas y Acabados Industriales*, **304**, 6-18, 2005.

(www.cin.pt), Janeiro de 2008.

Yu, Y.-Y., Chen, C.-Y., Chen, W.-C. Synthesis and characterization of organic-inorganic hybrid thin films from poly(acrylic) and monodispersed colloidal silica. *Polymer*, **44**, 593-601, 2003.

Zhang, M.Q., Rong, M.Z., Yu, S.L., Wetzel, B., Friedrich, K., *Wear*, **253**, 1086-1093, 2002.

Anexo 1 - Filmes de aplicações em vidro I

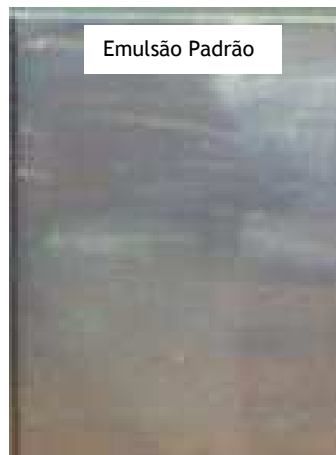


Figura 48 - Filme da emulsão padrão obtida por polimerização.



Figura 49 - Filme da emulsão obtida por polimerização com cerca de 2,5% de Sil-1.

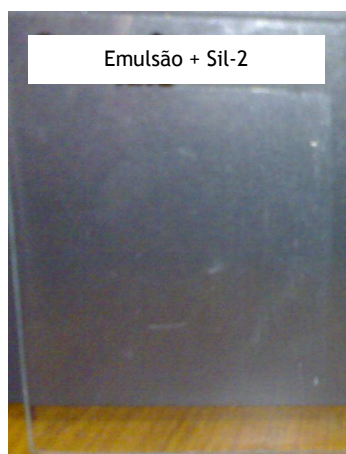


Figura 50 - Filme da emulsão obtida por polimerização com cerca de 2,5% de Sil-2.

Anexo 2 - Resina Vinílica Padrão

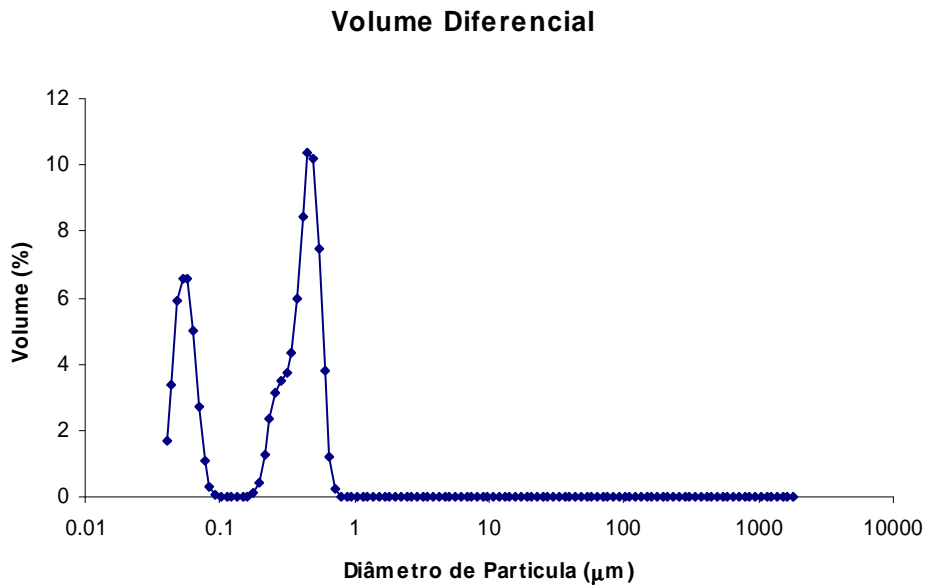


Figura 51 - Distribuição em volume do tamanho de partículas para a emulsão padrão obtida por polimerização.

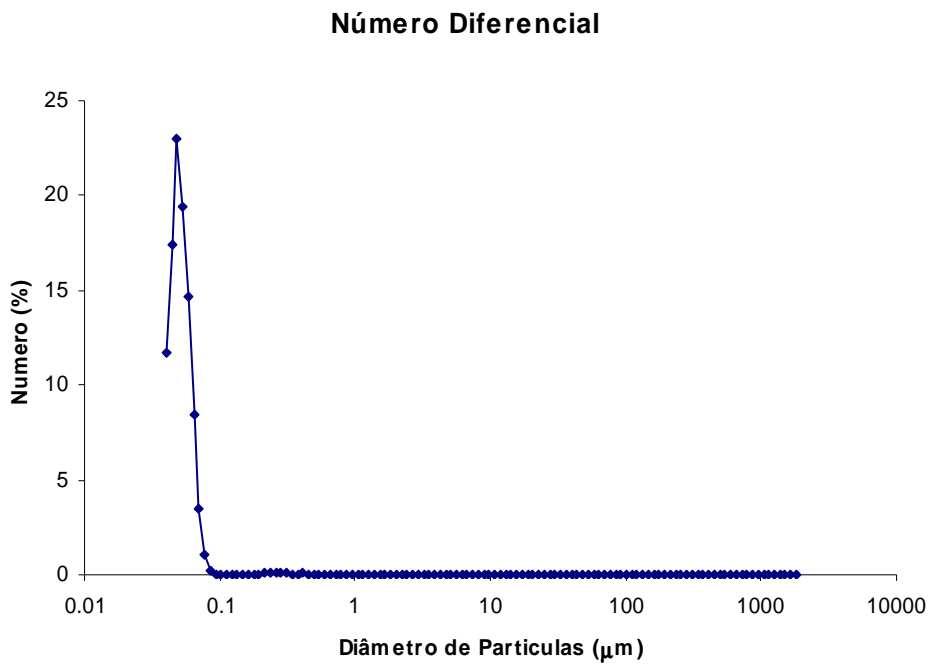


Figura 52 - Distribuição em número do tamanho de partículas para a emulsão padrão obtida por polimerização.

Anexo 3 - Resina com 2,5% de Sil-1

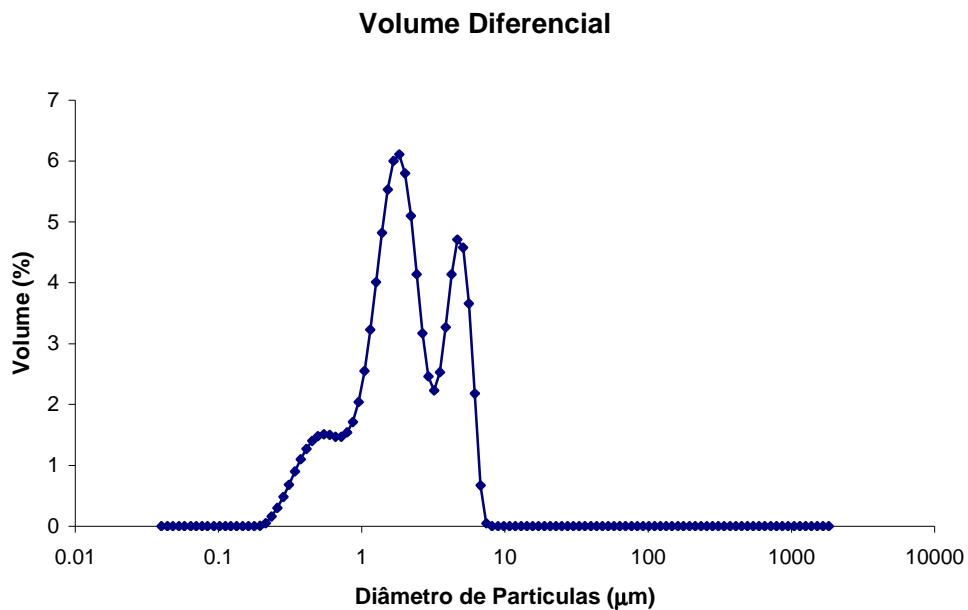


Figura 53 - Distribuição em volume do tamanho de partículas para a emulsão obtida por polimerização com 2.5% de Sil-1.

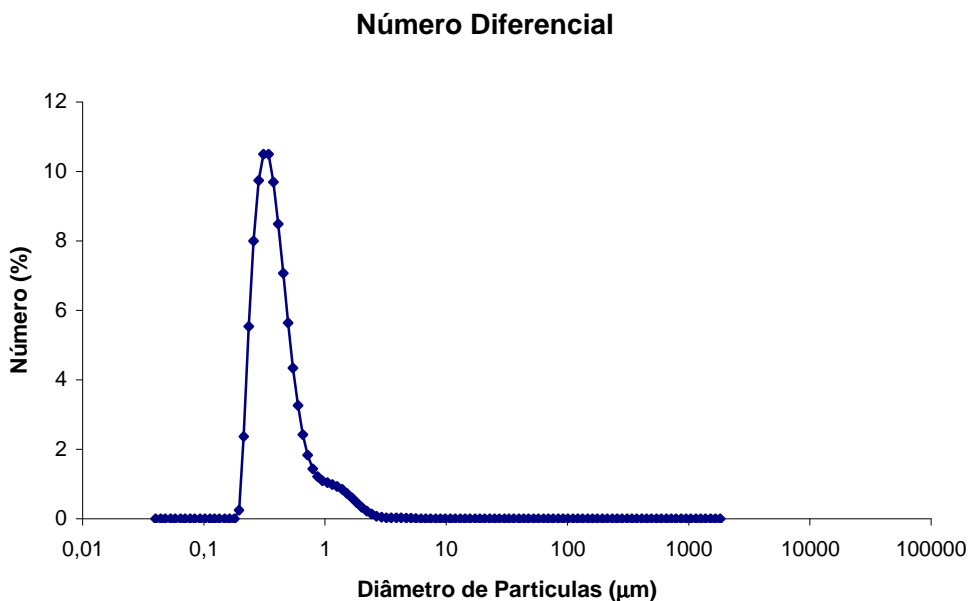


Figura 54 - Distribuição em número do tamanho de partículas para a emulsão obtida por polimerização com 2.5% de Sil-1.

Anexo 4 - Resina com 2,5% de Sil-2

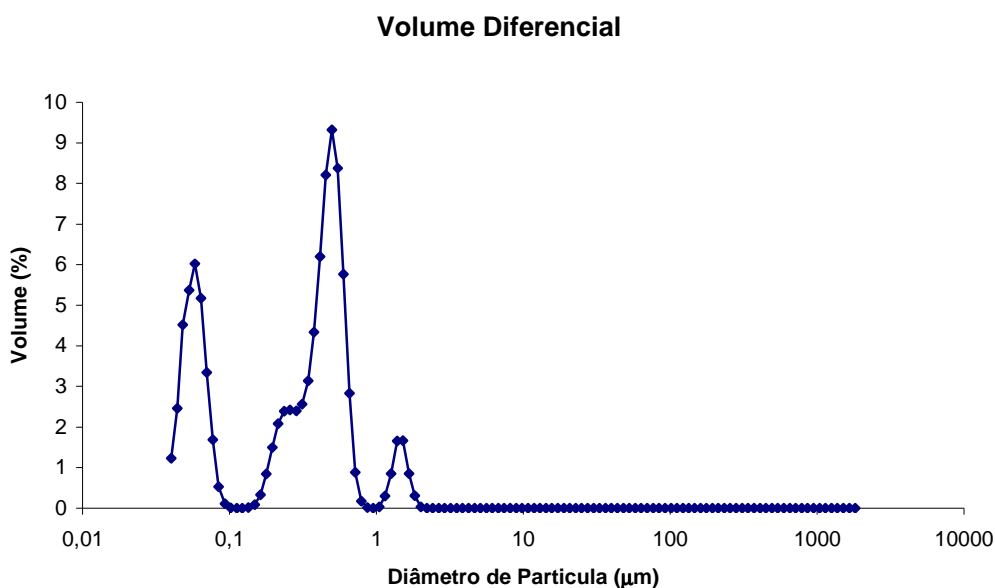


Figura 55 - Distribuição em volume do tamanho de partículas para a emulsão obtida por polimerização com 2.5% de Sil-2.

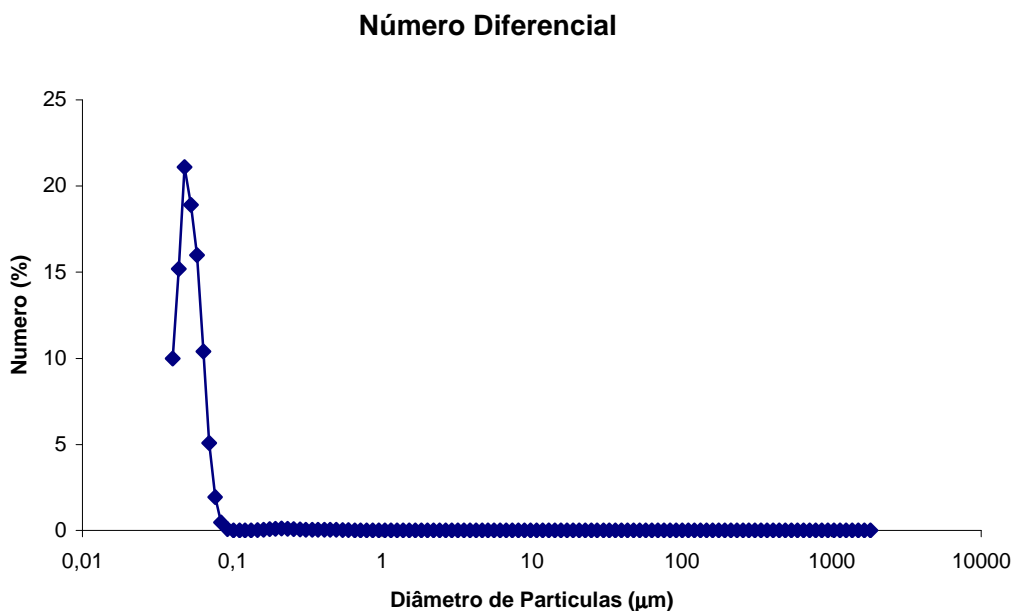


Figura 56 - Distribuição em número do tamanho de partículas para a emulsão obtida por polimerização com 2.5% de Sil-2.

Anexo 5 -Tixotropia da Sil-1 em Água

Tabela 4 - Aspecto de uma solução aquosa de Sil-1 com diferentes percentagens desta nanosílica.

Massa Sil-1 (g)	% sil	Velocidade de rotação (rpm)	Descrição / Aspecto
10	2.4	200	Liquido
20	4.8	294	Ligeiro aumento de viscosidade
30	7.0	294	Aumentou mais um pouco a viscosidade
40	9.1	294	Aumento da viscosidade, mais dificuldade em dispersar as partículas
50	11.1	363	Viscosidade idêntica a uma solução coloidal no final da moagem
60	13.0	408	Muito viscoso, efeito tixotrópico

Anexo 6 - Estudos da Tixotropia da Sil-1

Tabela 5 - Estudo do efeito da tixotropia da Sil-1 em água com alguns dispersantes e emulsionantes.

Dispersante / Emulsionante /	Dispersante / Emulsionante (%)	Sil-1 (%)	Descrição
-	-	13.0	Solução aquosa de Sil-1 com aspecto "gelatinoso", ponto tixotrópico.
D1	5.0	11.6	Com estas % de Sil-1 as soluções atingiram o ponto tixotrópico
	1.5	9.6	
	1.0	12.3	
D2	0.1	12.1	Com esta % de Sil-1 a solução atingiu o ponto tixotrópico
	0.2		Adicionado mais 0.1% de D2 a solução ficou muito viscosa (sólida), passando o ponto tixotrópico
D3	0.1	10,9	Com esta % de Sil-1 a solução atingiu o ponto tixotrópico
D4	0.1	9.1	Com esta % de Sil-1 a solução atingiu o ponto tixotrópico
Ureia	4.4	13,22	Com esta % de Sil-1 a solução atingiu o ponto tixotrópico
	7.5	18.9	Com esta % de Sil-1 a solução atingiu um aspecto "gelatinoso", que ainda não era o ponto tixotrópico
Emulsionante 1	0.2	5.4	Com esta % de Sil-1 a solução atingiu o ponto tixotrópico
Emulsionante 2	0.7	9.0	Com esta % de Sil-1 a solução atingiu o ponto tixotrópico

Anexo 7 - Filmes de aplicação em vidro II



Figura 57 - Filme das fissurações da emulsão EA1 modificada



Figura 58 - Filme das fissurações da emulsão EA2 modificada



Figura 59 - Filme das fissurações da emulsão A1 modificada

Anexo 8 - Filmes de aplicação em Vidro III



Figura 60 - Filme da emulsão EA1 modificada e com coalescente



Figura 61 - Filme da emulsão EA2 modificada e com coalescente



Figura 62 - Filme da emulsão A1 modificada e com coalescente

Anexo 9 - Modificação superficial da Sil-1

Face à dificuldade de incorporar mais Sil-1 devido à sua tixotropia e à de algumas dificuldades durante a polimerização com Sil-2, decidiu-se fazer um tratamento de superfície à Sil-1 com ácido oleico de forma a criar uma Sil-3 com maior afinidade para o polímero.

Para a execução deste trabalho experimental seguiu-se o procedimento descrito em (Mahdavian et al, 2006) fazendo algumas alterações.

Aplicando ao nosso projecto, dispersou-se 145 g de Sil-1 em 2079 ml de água destilada através da moagem com esferas de zircónio durante 90 min, pois verificamos ser um método mais eficaz. Adicionou-se a esta solução 35 ml de uma mistura de ácidos gordos (fornecida pela Resiquímica) e agitou-se durante 90 min, à temperatura ambiente, com agitação magnética vigorosa. De seguida, adicionou-se 115 ml de amónia (25 wt.%) e deixou-se a agitar, com agitação magnética, durante a noite. Depois da dispersão, neutralizou-se a amónia com uma solução de ácido clorídrico (30 wt.%) e transferiu-se para um evaporador rotativo. De seguida, lavou-se com uma solução 1/1 etanol/água (V/V) para remover o excesso de ácido oleico que não está ligado às partículas de Sil-1 e filtrou-se (filtros de filtração muito fina) por acção de vácuo. Por fim, colocou-se numa estufa durante 24h a 50 °C, no entanto como a sílica ainda parecia muito húmida e muito aglomerada deixou-se pelo período de 5 dias.

No final deste ensaio, verificou-se que os resultados não tinham sido os esperados e a nanosílica Sil-3 se encontrava bastante aglomerada, por isso não a utilizamos para polimerizar e continuamos os testes com a Sil-2.