

SÍNTESE DE PARTÍCULAS VESICULADAS E SUA INCORPORAÇÃO EM TINTAS

Ângela Maria Lima Dias

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de
DOUTOR EM ENGENHARIA QUÍMICA E BIOLÓGICA
pela
UNIVERSIDADE DO PORTO

Porto, 2013

Orientadores académicos:

Fernão D. Magalhães (FEUP)

Adélio M. Mendes (FEUP)

Orientadores empresariais:

João Machado (CIN)

Jorge Moniz (Resiquímica)

Agradecimentos

Agradeço à Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) pela bolsa de doutoramento em ambiente empresarial com a referência SFRH/BDE/33432/2008.

Além disso, esta tese não seria possível sem o empenho e apoio de muita gente...

Ao meu orientador, Professor Fernão Magalhães, um agradecimento muito especial pela presença e interesse que demonstrou em todas as etapas do trabalho, pelo otimismo, pelas sugestões sempre tão práticas e por me ter ajudado a tomar decisões importantes no redirecionamento e cumprimento do plano de trabalhos.

Agradeço também a orientação do Professor Adélio Mendes, por ter acompanhado as minhas opções com grande sentido crítico e pelas palavras de encorajamento.

Ao Eng. João Machado por me ter dado a oportunidade de continuar este projeto com a CIN e pelas decisões importantes e atempadas na redefinição do interesse da empresa. À Eng. Filomena Braga pelos esclarecimentos nos testes de incorporação em tintas. À Dra. Etelvina Veludo pela orientação nos testes de cromatografia gasosa e pelo apoio na redação de documentos de trabalho. À Eng. Fernanda Oliveira pela partilha da experiência e informação que adquiriu num projeto antigo sobre o mesmo tema.

Aos analistas de laboratório da CIN um agradecimento especial pelo apoio e excelente ambiente que me proporcionaram dentro da empresa. Obrigada Iracema Belinha e Manuel Pereira pela paciência, amizade e sentido de humor.

Ao Eng. Jorge Moniz pela orientação e apoio que, apesar da distância, estiveram sempre tão presentes e tornaram possível uma boa parceria com a Resiquímica. À Eng. Susana Carvalho pelo interesse e entusiasmo com os progressos do trabalho que foram muito importantes para me manter motivada.

À Prof. Margarida Bastos por me ter ajudado na interpretação das reações químicas do processo de síntese e pela disponibilização do espectrofotómetro de UV-Visível.

Ao Prof. Jorge Martins e à Prof. Luísa Carvalho pelo apoio em laboratório e por terem sido tão prestáveis no esclarecimento de dúvidas.

Ao Eng. José Nogueira pela oportunidade de ter continuado a trabalhar em ambiente empresarial, num projeto ambicioso e de grande interesse para as empresas.

À Associação para a Rede de Competência em Polímeros (ARCP) por me terem facultado as instalações para a síntese e caracterização das partículas. Obrigada Sarah, Eva e Sofia por se preocuparem sempre se alguma coisa estava em falta!

À Dra. Daniela Silva do CEMUP pelo profissionalismo com que acompanhou as análises de SEM e pelo apoio na interpretação das imagens.

Ao Eng. Luis Carlos pelo apoio nos ensaios com o equipamento Coulter e no desenrasque de acessórios para a minha instalação. Ao Sr Nelson Neves por ter dado vida aos meus desenhos de hastes e agitadores.

Um agradecimento muito especial vai também para os meus colegas de laboratório pelo excelente ambiente de trabalho e companheirismo, pelo suporte diário e pelos *coffee breaks*. Quero alargar este agradecimento aos meus colegas do DEQ que foram prestáveis e contribuíram de forma positiva para que o meu trabalho avançasse.

Joanas (Barbosa, Fidalgo e Pimenta): obrigada pelo suporte e amizade.

Aos meus amigos de longa data, que me enchem de alegrias todos os dias, pela motivação e encorajamento, pela paciência nas horas de maior cansaço e por terem estado sempre “lá”.

Um agradecimento tão grande vai para o Hugo! Pelas palavras amigas e pela presença, pelos momentos tranquilos e pelas risadas, pelas viagens que repuseram a minha energia. Obrigada pela calma com que sempre me ouviste e pelos “conselhos a ter em conta no dia seguinte”.

À minha mãe, ao meu pai, ao Rui e à Patrícia um enorme obrigada pelo carinho e paciência, por terem compreendido a minha ausência nesta etapa final, pelas palavras de encorajamento, por me tornarem uma pessoa mais segura e confiante. Obrigada

mãe pelo carinho com que te preocupaste em facilitar a minha rotina, pelos telefonemas e por teres sido tão paciente, todos os dias.

E a ti, meu querido avô: obrigada por teres sido uma inspiração, pelos abraços ternurentos e pelo olhar meigo que me dizia que tudo ia correr bem. Obrigada pelo amor que permanece e que me fez acreditar que valeria a pena chegar ao fim.

Ao meu avô...

Prefácio

Este trabalho foi inicialmente desenvolvido no laboratório da Associação da Rede de Competências em Polímeros (ARCP) e mais tarde no Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente e Energia (LEPAE) do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, entre 2008 e 2012. A bolsa de doutoramento que suportou o trabalho teve a referência SFRH/BDE/33432/2008. Parte dos estudos foram também realizados nos laboratórios do Departamento de I&D das empresas CIN, S.A. (Maia, Portugal) e Resiquímica, S.A. (Mem-Martins, Portugal). A tese encontra-se dividida em 7 capítulos e os capítulos 3, 4 e 5 incluem estudos já publicados em revistas científicas.

Índice

Sumário	xv
Abstract	xixx
Índice de figuras	xxii
Índice de tabelas	xxixx
Lista de abreviações	xxxiii

PARTE I

Capítulo 1. Introdução

1.1	Partículas poliméricas ocas	3
1.2	Partículas multivesiculadas de poliéster reticulado	9
1.2.1	Processo de síntese em 2 etapas	9
1.2.2	Processo de síntese em 1 etapa	12
1.2.3	Cura das MVPs	12
1.2.4	Resina de poliéster insaturado	15
1.2.5	Outros aspetos do estado da arte	23
1.3	Agentes opacificantes na indústria das tintas	27
1.3.1	Dióxido de titânio	27
1.3.2	Partículas multivesiculadas	30
1.4	Motivação e organização da tese	31
1.5	Referências	33

PARTE II

Capítulo 2. Materiais, formulação e métodos de caracterização das MVPs

2.1	Materiais	43
2.2	Formulação de referência	44
2.3	Métodos de caracterização das MVPs	46
2.3.1	Microscopia ótica	46
2.3.2	Microscopia de refletância	46
2.3.3	Microscopia eletrônica de varrimento	47
2.3.4	Determinação da opacidade	47
2.3.5	Determinação do amarelecimento	48

2.3.6	Determinação da distribuição do tamanho médio de partícula	49
2.3.7	Determinação da viscosidade de Brookfield	49
2.3.8	Determinação da concentração de estireno residual	50
Capítulo 3. Estudo da influência de parâmetros de processo		
3.1	Introdução	53
3.2	Caraterização da formulação de referência	55
3.3	Tempo de dispersão	58
3.4	Presença de amina	64
3.5	Concentração de poliéster	66
3.6	Concentração de colóides protetores	71
3.7	Adição de co-monómeros	78
3.8	Adição de um emulsionante final	82
3.9	Conclusões	86
Capítulo 4. Estudo da influência do tipo de amina adicionada		
4.1	Introdução	89
4.2	Interação entre aminas e poliéster	91
4.3	MVPs produzidas com DETA	95
4.4	Substituição da DETA por outras aminas	99
4.5	Efeito das aminas no amarelecimento	108
4.6	Conclusões	112
Capítulo 5. Otimização das condições de cura		
5.1	Introdução	115
5.2	Implementação de um tratamento pós-cura	116
5.3	Forma de adição do sistema iniciador	119
5.4	Efeito da temperatura e tempo de cura	122
5.5	Conclusões	133
Capítulo 6. Incorporação em tintas		
6.1	Introdução	135
6.2	Métodos de caracterização das tintas	136
6.2.1	Determinação do pH	136
6.2.2	Determinação da viscosidade ICI	136

6.2.3	Determinação da viscosidade de Stormer	137
6.2.4	Determinação do brilho	137
6.2.5	Determinação da razão de contraste, índice de amarelecimento e índice de brancura	137
6.2.6	Determinação da resistência à esfrega húmida	138
6.2.7	Determinação da resistência à esfrega seca	138
6.3	Incorporação das MVPs numa tinta aquosa mate com CPV > CPVC	139
6.3.1	Incorporação de MVPs com baixa opacidade	140
6.3.2	Incorporação de MVPs com elevada opacidade	142
6.4	Incorporação das MVPs numa tinta decorativa com elevado CPV	151
6.5	Conclusões	160
Referências		162

PARTE III

Capítulo 7. Conclusões e trabalho futuro

7.1	Conclusões	167
7.2	Trabalho futuro	171

Sumário

Partículas poliméricas com uma ou mais vesículas no seu interior têm vindo a ganhar grande interesse em diferentes ramos da indústria. A sua estrutura interna permite encapsular materiais funcionais ou ar (partículas poliméricas ocas).

Neste trabalho é estudado o caso particular das partículas multivesiculadas de poliéster reticulado com estireno (MVPs). Preparadas em meio aquoso, as vesículas internas inicialmente contêm água. Durante da secagem, a água evapora criando “vazios” no interior das vesículas, que funcionam como pontos dispersores de luz devido à maior diferença entre os índices de refração das paredes rígidas de polímero e do ar. O filme seco fica, por isso, mais opaco. As MVPs são assim uma alternativa interessante para a substituição parcial do dióxido de titânio em tintas, um pigmento inorgânico com elevado custo. Dependendo do tamanho de partícula, podem ser utilizadas em tintas com elevado brilho ($\sim 0.5 \mu\text{m}$), com efeito mate ($4 \mu\text{m}$ - $10 \mu\text{m}$) e com efeitos especiais ($> 40 \mu\text{m}$).

Processos para a síntese das MVPs encontram-se mencionados maioritariamente em patentes. O processo em 1 etapa foi o adotado neste trabalho, visto ser atrativo do ponto de vista industrial, devido à maior simplicidade e menor tempo de execução.

Dada a escassez de informação presente na literatura, foi estudada a influência de diferentes parâmetros de processo nos mecanismos físico-químicos envolvidos. A mistura poliéster/estireno/amina é diretamente dispersa na solução aquosa de poli(álcool vinílico) (PVA) e hidroxietil celulose (HEC) tendo-se verificado que, quase instantaneamente, a água do meio externo migra para o interior das gotículas orgânicas, ficando estabilizadas sob a forma de gotículas. Para o mecanismo de difusão/estabilização das gotículas de água no interior das gotículas orgânicas a amina desempenha um papel fundamental uma vez que, ao reagir com os grupos carboxílicos do poliéster, formam-se pares iónicos ácido-base (sais de poliéster) que se posicionam na interface água-em-óleo (W/O) e atuam como um emulsionante interno. No entanto, estes grupos podem também ficar à superfície das gotículas orgânicas, promovendo a estabilização óleo-em-água (O/W) (mecanismo de estabilização similar ao das dispersões aquosas de poliuretanos). Durante a fase de dispersão, as gotículas orgânicas diminuem de tamanho até estabilizarem. É possível

obter partículas com apenas uma vesícula no interior (gotículas de água completamente coalescidas) quando o tempo de dispersão é superior a 1 hora.

Aumentando a concentração de poliéster, a maior viscosidade da fase orgânica leva a que sejam obtidas partículas maiores. Esta maior concentração de grupos ácidos terminais promove a vesiculação e opacidade dos filmes secos. Partículas maiores são também obtidas pela adição de um co-monomero acrílico à fase orgânica. Por outro lado, o aumento de concentração de PVA e HEC (colóides protetores) diminui o tamanho das gotículas orgânicas dispersas, mas maior quantidade de PVA parece também provocar um efeito barreira à entrada da água para a formação de vesículas, diminuindo a opacidade final. A estabilidade das dispersões curadas (avaliada em termos de sinerese, sedimento e viscosidade após 1 semana em repouso) pode ser melhorada pela adição de maior quantidade de emulsionante após a etapa de cura.

Foi também estudada a influência da concentração de várias aminas, dietilenotriamina (DETA), dietanolamina (DETA), aminoetiletanolamina (AEEA) e trietanolamina (TEA) no tipo de vesiculação, tamanho de gotículas/partículas dispersas, opacidade e amarelecimento dos filmes secos de MVPs. Em todos os casos, a adição da amina favoreceu a opacidade até um grau de neutralização do poliéster (n) de 1,2. A partir deste valor, apenas a AEEA não pareceu ter um desempenho positivo para a formação de vesículas. As partículas mais pequenas (tamanho médio de partícula de $0,5 \mu\text{m}$) foram obtidas com a DEA para $n = 2$.

O odor agressivo a estireno das dispersões preparadas justificou o estudo das condições de temperatura e tempo de cura, testando-se também outras abordagens como a implementação de um tratamento pós-cura e a adição do iniciador em fases distintas do processo. O aumento da temperatura de cura, relativamente às condições descritas na literatura, permitiu obter dispersões mais estáveis, com um odor distintamente mais agradável, e filmes de MVPs com maior opacidade.

Foram efetuados testes de incorporação das MVPs em duas tintas aquosas brancas com efeito mate, permitindo confirmar o seu desempenho como agentes opacificantes de algumas das versões de MVPs que foram desenvolvidas. Partículas de menores tamanhos parecem ter melhor desempenho em termos de opacidade, talvez devido a um efeito de espaçamento das partículas de dióxido de titânio. Qualquer das formulações testadas levou a tintas com maior efeito mate, relativamente às

formulações de referência mas algumas versões apresentaram pior desempenho nos testes de resistência à esfrega.

Abstract

Polymeric particles containing one or more vesicles within are gaining more and more interest from different industry branches. Its internal structure allows encapsulation of functional materials and air (hollow polymeric particles).

In this work the particular case of multivesiculated particles of polyester reticulated with styrene (MVPs) is studied. These are produced in aqueous medium and their internal vesicles are water filled in an early stage. During the drying process, the water evaporates creating “voids” in the vesicles which work as light dispersion points due to the bigger difference between refraction indexes of the rigid polymer wall and air. For this reason, the dried film becomes opaque. MVPs are therefore an interesting alternative for the partial replacement of titanium dioxide in paints, due to the high cost of this inorganic pigment. Depending on particle sizes, they can be used in high gloss paints ($\sim 0.5 \mu\text{m}$), matte paints ($4 \mu\text{m}$ $10 \mu\text{m}$) or paints with special effects ($< 40 \mu\text{m}$).

Synthesis procedures of MVPs have been mostly described in patents. The one-step process was adopted in this work, due to its attractiveness from the industrial point of view, for its simplicity and minor development time. Giving the lack of information on this matter in the literature, the influence of different process parameters in the chemical physical mechanisms involved was studied. The polyester/styrene/amine mixture is directly dispersed in an aqueous solution of poly(vinyl alcohol) (PVA) and hydroxyethyl cellulose (HEC). The water then migrates, almost instantaneously, from the external phase into the organic phase, becoming stabilized as droplets. In this diffusion/stabilization mechanism the amine plays a key role since, when reacting with carboxylic groups of the polyester, ionic pairs (polyester salts) are formed and positioned in the water-in-oil (W/O) interface, acting as internal stabilizers. In addition, some of these groups remain at the external surface of the organic droplets, promoting an oil-in-water (O/W) stabilization (mechanism similar to stabilization of polyurethanes aqueous dispersions). During the dispersion stage, the organic droplets size decreases until stabilization. It is possible to obtain particles with just one vesicle inside (totally coalesced water droplets) when dispersion time is over one hour.

By increasing the polyester concentration, the higher viscosity from the organic phase leads to bigger particles. The larger concentration of terminal acid groups also

promotes the vesiculation and opacity of dried films. Larger particles are also obtained by adding an acrylic comonomer to the organic phase. On the other hand, increasing the concentration of protective colloids (PVA and HEC) promotes a decrease on dispersed water droplets size. Higher amount of PVA also seems to hinder water diffusion into the vesicles, decreasing the final particle opacity. The stability of the cured dispersions (evaluated in terms of syneresis, sediment and viscosity after a resting period of a week) was improved by the addition of a higher amount of surfactant after the cure stage.

The influence of the concentration of different type of amines, diethylenetriamine (DETA), diethanolamine (DEA), aminoethylethanolamine (AEEA) and triethanolamine (TEA), on MVPs vesiculation morphology, droplets/dispersed particles size, opacity and dried films yellowing was also studied. In all cases, the addition of amine benefited the opacity until a certain stage of polyester neutralization (n) of 1.2. For this value, only AEEA seemed to present a negative performance on vesicle formation. The smaller particles were obtained with DEA ($0.5 \mu\text{m}$) to $n = 2$.

The aggressive odor from free styrene in the prepared dispersions justified the study of temperature and duration of the cure stage. Other approaches as the implementation of a post-cure treatment and the addition of the initiator in different phases of the process were tested too. Curing temperatures higher than those described in the literature allowed more stable dispersions, less aggressive odor, and MVPs films with higher opacity.

To confirm the performance of MVPs as opacifying agents, some versions developed during this work were added in two white waterborne paints with matte effect. Smaller particle sizes seem to allow better performance in terms of opacity, perhaps due to an effect of titanium dioxide particle spacing. Compared to reference formulations, any of the formulations tested improved paint matte effect. However, some versions presented a worst performance in scrub resistance tests.

Lista de figuras

Figura 1.1 - Esquema genérico de formação de uma partícula polimérica oca por inchamento osmótico.....	4
Figura 1.2 – Esquema genérico de formação de uma partícula polimérica oca por incorporação de um agente expensor numa polimerização em emulsão.....	5
Figura 1.3 - Esquema genérico de formação de uma partícula polimérica oca por polimerização numa dupla emulsão W/O/W.	5
Figura 1.4 - Esquema genérico de formação de uma partícula polimérica oca por polimerização interfacial.	6
Figura 1.5 - Esquema genérico de formação de uma partícula polimérica oca por polimerização em semente conjugada com o método de inchamento dinâmico.....	7
Figura 1.6 - Esquema genérico de formação de uma partícula polimérica oca por sacrifício do núcleo.....	7
Figura 1.7 - Esquema genérico de formação de uma partícula polimérica oca por auto-montagem.....	8
Figura 1.8 – Partículas de poliestireno com uma pequena abertura (a) ou uma grande abertura e poros à superfície (b).	8
Figura 1.9 - Preparação da emulsão W/O/W mediante o processo em 2 etapas. (a) emulsão W/O: gotículas de água emulsionadas na fase orgânica (poliéster/estireno e amina); (b) emulsão W/O/W: gotículas da emulsão W/O emulsionadas numa fase aquosa (água, PVA e HEC).....	10
Figura 1.10 - Sais de poliéster a estabilizar uma gotícula de água na fase orgânica.	10
Figura 1.11 - Preparação da emulsão W/O/W mediante o processo em 1 etapa. (a) difusão da água da fase aquosa externa (água, PVA e HEC) para o interior das gotículas orgânicas (poliéster/estireno e amina); (b) emulsão W/O/W.	12
Figura 1.12 - Reticulação das cadeias de poliéster/estireno por cadeias de poliestireno.	14
Figura 1.13 - Formação dos monoésteres a partir da reação entre o anidrido maleico e o propilenoglicol (a) e o anidrido ftálico e o propilenoglicol (b).	17

Figura 1.14 - Formação dos diésteres a partir da reação entre os monoésteres do anidrido maleico (a) e anidrido ftálico (b) e o propilenoglicol. $R = CH_2CH(CH_3)$18

Figura 1.15 - Reação de policondensação com formação do PI utilizado para produção de MVPs no âmbito deste trabalho. $R = CH_2CH(CH_3)$19

Figura 1.16 - Evolução dos valores de índice de acidez e viscosidade durante a produção de uma resina de poliéster insaturado realizada na Resiquímica, S.A.. (adaptado de [60]).20

Figura 1.17 - Trajeto da luz através de um filme de tinta branca, formulada com: (a) TiO_2 (IR = 2,7); (b) carbonato de cálcio (IR = 1,6) (adaptado de [78]).27

Figura 1.18 - Otimização do espaçamento entre as partículas de TiO_2 , por cargas de diferentes tamanhos (adaptado de [84]).....28

Figura 1.19 - Efeito da concentração de TiO_2 em volume (CPV) na opacidade final do filme de tinta, antes e depois de se atingir a concentração de pigmento crítica (CPVC) (adaptado de [78]).29

Figura 1.20 - Processo de secagem de um filme de MVPs aplicado sobre uma carta de medição da razão de contraste: (a) filme húmido (translúcido); (b) filme em processo de secagem (a ficar opaco a partir dos bordos); (c) filme seco (maior opacidade).30

Figura 2.1 - Representação de um filme da dispersão de MVPs aplicado numa carta de opacidade, na mesa de vácuo.....48

Figura 3.1 - Imagens obtidas por microscopia ótica (ampliação 1000x) de MVPs preparadas segundo a formulação de referência (secção 2.2): a. antes da cura: gotículas translúcidas de fase orgânica emulsionadas no meio aquoso; b. partículas de poliéster reticulado com estireno, pouco translúcidas, dispersas no meio aquoso; c. filme seco da dispersão curada, com partículas opacas bem individualizadas.56

Figura 3.2 - Imagem de SEM de um filme seco de MVPs, fraturado em azoto líquido: a. ampliação 6000x; b. ampliação 12000x. As MVPs foram produzidas segundo a formulação de referência (secção 2.2).57

Figura 3.3 - Distribuição de tamanhos de partícula das MVPs, produzidas segundo a formulação de referência (secção 2.2).58

Figura 3.4 - Imagens obtidas por microscopia óptica (ampliação 1000x) de gotículas de poliéster, emulsionadas em meio aquoso, produzidas a diferentes tempos de dispersão: a. 0 min; b. 5 min; c. 20 min; d. 5 h. O tempo de dispersão de referência corresponde a 20 min.	59
Figura 3.5 - Variação da distribuição dos tamanhos de gotícula de poliéster, com o tempo de dispersão. O tempo de dispersão de referência é 20 min.	60
Figura 3.6 - Imagens SEM de filmes secos de MVPs, fraturados em azoto líquido (ampliação 6000x). As MVPs foram produzidas a diferentes tempos de dispersão: a. 5 min; b. 20 min; c. 1h; d. 5h.	63
Figura 3.7 - Influência do tempo de dispersão no tamanho médio de vesícula das MVPs. As barras de erros representam o desvio padrão, calculado com base em, pelo menos, 100 medições.....	63
Figura 3.8 - Microscopia óptica de emulsões de fase orgânica em meio aquoso (ampliação 1000x) produzidas com: a. 1 % (m/m) de DETA; b. Sem amina.	65
Figura 3.9 - Influência da concentração de poliéster (g de poliéster/g de fase orgânica × 100) no tamanho médio de partícula (μm) das MVPs. O valor de referência corresponde a 48 % (m/m).	66
Figura 3.10 - Influência da concentração de poliéster (g de poliéster/g de fase orgânica × 100) na viscosidade de Brookfield (em cP) da fase orgânica, determinada a 20 °C.	67
Figura 3.11 - Influência da concentração de poliéster na opacidade dos filmes secos (g de poliéster/g de fase orgânica × 100) e tamanho médio de partícula (μm) das MVPs. A concentração de referência corresponde a 48 % (m/m).	68
Figura 3.12 – Imagens de SEM de filmes secos de MVPs, fraturados em azoto líquido (ampliação 6000x), produzidas com uma concentração de poliéster (g de poliéster/g de fase orgânica × 100): a. 40 %; b. 57 %.	69
Figura 3.13 - Influência da baixa concentração de poliéster na fase orgânica (g de poliéster/g de fase orgânica × 100) no tamanho médio de partícula (μm).....	70
Figura 3.14 - Imagem de SEM de filmes secos de MVPs, fraturados em azoto líquido (ampliação 6000x), produzidas com uma concentração de poliéster de 38 % (g de poliéster/g de fase orgânica × 100).	71

Figura 3.15 - Influência da concentração de PVA (g de PVA/g de fase aquosa × 100) na distribuição de tamanho das gotículas de poliéster. A concentração de PVA de referência corresponde a 2,3 % (m/m).	72
Figura 3.16 - Influência da concentração de PVA na opacidade dos filmes secos (g de PVA/g de fase aquosa × 100) e tamanho médio de partícula (µm) das MVPs. A concentração de referência corresponde a 2,3 % (m/m).	73
Figura 3.17 - Imagens de SEM de filmes secos de MVPs, fraturados em azoto líquido (ampliação x6000), produzidas com diferentes concentrações de PVA (g de PVA/g de fase aquosa × 100): a. 1,6 %; b. 3,5 %.	74
Figura 3.18 - Influência da concentração de HEC (g de HEC/g de fase aquosa × 100) na distribuição de tamanho das gotículas de poliéster. A concentração de HEC de referência corresponde a 0,43 % (m/m).	75
Figura 3.19 - Influência da concentração de HEC (g de HEC/g de fase aquosa × 100) na opacidade dos filmes secos (%) e tamanho médio de partícula (µm) das MVPs. A concentração de referência corresponde a 0,43 % (m/m).	76
Figura 3.20 - Imagens SEM de filmes secos de MVPs, fraturados em azoto líquido (ampliação x6000), produzidas com diferentes concentrações de HEC (g de HEC/g de fase aquosa × 100): a. 0.30 %; b. 0.56 %.	77
Figura 3.21 - Fórmulas de estrutura dos co-monomeros testados: a. LMA; b. MMA; c. AcFAD.....	79
Figura 3.22 - Imagens de SEM de filmes secos de MVPs, fracturados em azoto líquido (ampliação x2000), produzidas: a. sem adição de um co-monomero; b. com 5 % (m/m) de LMA, em substituição do estireno.	81
Figura 3.23 - Influência da adição de 5 % de LMA (m/m) na distribuição de tamanho das gotículas de poliéster. Percentagem mássica calculada, em relação ao estireno.	82
Figura 3.24 - Influência da concentração de emulsionante final (g de emulsionante/g de MVPs × 100), na sinerese (altura de sobrenadante/ altura da dispersão × 100) e na viscosidade de Brookfield (após 10 min de agitação a 500 RPM e a 20 °C), após 1 semana em repouso e à temperatura ambiente.	83
Figura 4.1 - Estabilização das vesículas de água (emulsão W/O) e das gotículas de fase orgânica dispersas no meio aquoso (emulsão O/W) pelos sais de poliéster.	90

Figura 4.2 - Simulação da diminuição da concentração de grupos carboxílicos protonados com a adição de amina.93

Figura 4.3 - Efeito da adição de amina na viscosidade da fase orgânica. As barras de erro representam os desvios padrão de duas ou três réplicas.94

Figura 4.4 - Influência do grau de neutralização, com adição de DETA, na opacidade e tamanho médio de partícula das MVPs.....96

Figura 4.5 - Imagens de SEM de filmes secos de MVPs, fraturados em azoto líquido (ampliação 6000x), para os graus de neutralização: a. n = 0,5; b. n = 2.98

Figura 4.6 - Influência do grau de neutralização, com adição de AEEA, na opacidade e tamanho médio de partícula das MVPs.....99

Figura 4.7 - Imagens de SEM de filmes secos de MVPs fraturados em azoto líquido (ampliação: a, b e c - 6000x, d - 1000x). A amina adicionada foi a AEEA, para os graus de neutralização 0,5 (a), 1,2 (b) and 2 (c e d).101

Figura 4.8 - Influência do grau de neutralização, com adição de DEA, na opacidade e tamanho médio de partícula das MVPs.....102

Figura 4.9 - Imagens de SEM de filmes de MVPs fraturados em azoto líquido (ampliação 6000x). A amina adicionada foi a DEA, para os graus de neutralização de 0,5 (a) and 1,2 (b).103

Figura 4.10 - Influência do grau de neutralização, pela adição de TEA, na opacidade e tamanho médio de partícula das MVPs.....104

Figura 4.11 - Imagens de SEM de filmes de MVPs fraturados em azoto líquido (ampliação 6000x). A amina adicionada foi a TEA, para o grau de neutralização de 1,2.105

Figura 4.12 - Imagens obtidas por microscopia ótica (ampliação 1000x) de gotículas de poliéster, emulsionadas em meio aquoso, produzidas com um grau de neutralização 1,2 e as aminas: a. n-octilamina; b. AMP.106

Figura 4.13 - Opacidade dos filmes secos de MVPs em função do tamanho médio de partícula para todas as dispersões produzidas com grau de neutralização de 1,2. ...107

Figura 4.14 - Influência do grau de neutralização, com adição de DETA, no índice de amarelecimento dos filmes secos das MVPs.108

Figura 4.15 - Influência da espessura do filme seco de MVPs produzidas com DETA, para n = 0,5, na respetiva opacidade e índice de amarelecimento.....	109
Figura 4.16 - Influência do grau de neutralização, pela adição de AEEA, DEA e TEA, no índice de amarelecimento dos filmes secos das MVPs.	110
Figura 4.17 - Evolução do índice de amarelecimento (%) dos filmes de MVPs produzidos com as diferentes aminas para o grau de neutralização de 1,2, expostos à luz ambiente.	110
Figura 5.1 - Estireno residual presente nas MVPs durante 2 h de cura (70 °C e 250 RPM) e 2 h de pós-cura (70 °C, 250 RPM, com adição de 0,1 % MBS e 0,1 % HTB ou 0,1 % AA e 0,2 % de H ₂ O ₂).	119
Figura 5.2 - Influência do instante em que é adicionado o hidroperóxido de cumeno (HPC) na distribuição de tamanhos de partícula das MVPs curadas nas condições de referência.	121
Figura 5.3 - Microscopia de refletância (ampliação 500x, imagens a e c) e imagens de SEM (ampliação 6000x, imagens b e d) dos filmes secos de MVPs aplicados num substrato preto. As imagens a e b mostram um filme transparente de uma dispersão não curada. As imagens c e d mostram um filme opaco de uma dispersão curada. .	123
Figura 5.4 - Imagens SEM (ampliação 6000x) de filmes de MVPs, curados a 25 °C, para diferentes tempos de cura: a) antes da cura; b) 20 min; c) 30 min; d) 2h.	124
Figura 5.5 - Opacidade do filme seco (razão de contraste, RC) em função do tempo de cura, para diferentes temperaturas de cura: a) T = 25 °C e 45 °C; b) T = 60 °C, 70 °C e 80 °C. As barras de erro representam os desvios padrão calculados com base em leituras realizadas em três cartas de opacidade, sendo que em cada carta foram realizadas, pelo menos, três leituras.	125
Figura 5.6 - Influência da temperatura de cura na distribuição do tamanho de partícula (µm).	127
Figura 5.7 - Influência do tempo de cura na distribuição do tamanho de partícula (µm) para a temperatura de cura de 25 °C.	127
Figura 5.8 - Influência da temperatura de cura na viscosidade de Brookfield das dispersões ao longo do tempo de cura. As viscosidades foram medidas a 20 °C.	128

Figura 5.9 - Evolução da viscosidade ao longo de 5 horas a 70 °C, dos ensaios: A - emulsão preparada nas condições de referência; B - poliéster e estireno emulsionados na fase aquosa; C - amina misturada na fase aquosa; D - fase aquosa.	130
Figura 5.10 - Estireno residual presente na dispersão de MVPs ao longo do tempo de cura, a 70 °C.....	133
Figura 6.1 - Imagens de SEM de filmes de MVPs fraturados em azoto líquido (ampliação 6000x): a. MVPs produzidas com DETA e grau de neutralização 1,2; b. MVPs produzidas com TEA e grau de neutralização 2.....	146
Figura 6.2 - Resultados da avaliação do cheiro, opacidade seca e brancura da tinta mate de interior/exterior em que foram incorporadas 9,6% (m/m) de MVPs #3 a #6. Cada barra corresponde à média da avaliação realizada por um painel de 6 avaliadores. Uma pontuação superior traduz uma avaliação mais positiva.	148
Figura 6.3 - Resultados da avaliação do cheiro, opacidade seca, brancura e espalhamento da tinta mate de interior/exterior em que foram incorporadas 9,6% m/m de MVPs com viscosidade menor (MVPs #7) e com redução de espessante na formulação de tinta. Cada barra corresponde à média da avaliação realizada por um painel de 6 avaliadores. Uma pontuação superior traduz uma avaliação mais positiva.	150
Figura 6.4 - Comparação das quantidades atribuídas a cada fator (% m/m) para os ótimos com maior redução de custo. Fatores: A- TiO ₂ ; B- <i>slurry</i> ; C- ligante; D- MVPs #2; E- carga em pó.	157

Lista de tabelas

Tabela 1.1 - Bases referenciadas em patentes sobre síntese de MVPs para a estabilização da emulsão W/O.	11
Tabela 1.2 - Monómeros utilizados na síntese de poliéster insaturado [54, 57] e principais características conferidas ao poliéster.	16
Tabela 1.3 - Reações secundárias que ocorrem durante a síntese do poliéster insaturado. R = CH ₂ CH(CH ₃).	21
Tabela 1.4 - Influência da temperatura na isomerização do maleato (isômero <i>cis</i>) em fumarato (isômero <i>trans</i>) [60].	22
Tabela 2.1 - Matérias-primas utilizadas para produção das MVPs, segundo o processo em uma etapa [2].	45
Tabela 3.1 - Influência do tempo de dispersão no tamanho médio de partícula (TMP, μm), viscosidade de Brookfield (cP) a 20°C, razão de contraste (RC, %) das MVPs curadas.	61
Tabela 3.2 - Efeito da adição de 5 % (g/g de estireno) de um co-monômero no tamanho médio de partícula (TMP em μm), razão de contraste (RC em %), índice de amarelecimento (IA em %) e viscosidade de Brookfield (cP) das MVPs curadas a 25 °C, durante a noite, sem agitação.	79
Tabela 3.3 - Influência da concentração de emulsionante final (g de emulsionante/ g de MVPs × 100) na sinerese (altura de sobrenadante/ altura da dispersão × 100) e viscosidade de Brookfield (após 10 min de agitação a 500 RPM e a 20 °C) das dispersões, após 1 semana e após 1 mês em repouso, à temperatura ambiente.	84
Tabela 4.1 - Fórmula de estrutura, valores de pKa e absorvância (para o comprimento de onda de 400 nm) das aminas estudadas.	92
Tabela 5.1 - Estireno residual (g de estireno/g de MVPs × 100) após a implementação de várias condições de pós-cura. As condições de cura usadas previamente foram: 8 h, a 25 °C e sem agitação.	117

Tabela 5.2 - Influência do instante em que o hidroperóxido de cumeno é adicionado na formulação na viscosidade de Brookfield (cP) e opacidade dos filmes secos das MVPs (%).	120
Tabela 5.3 - Influência da temperatura de cura na opacidade dos filmes secos (razão de contraste - RC), para os filmes aplicados logo após o tempo de cura e após 1 semana à temperatura ambiente. Os valores dos desvios padrão encontram-se entre parêntesis.	126
Tabela 5.4 - Influência da temperatura de cura na viscosidade de Brookfield (cP) das dispersões de MVPs, 1 semana depois da cura.	132
Tabela 6.1 - Formulação da tinta padrão (tinta de base aquosa mate de alta qualidade de interior/exterior) e respectivas alterações quando foram incorporadas MVPs.	140
Tabela 6.2 - Caracterização das MVPs produzidas mediante este trabalho (MVPs #1) e enviadas por um fabricante de tintas sul-africano (MVPs SA).	141
Tabela 6.3 - Resultados de caracterização da tinta aquosa de alta qualidade de interior/exterior (TP) em que foram incorporadas 9,6 % (m/m) de MVPs produzidas no âmbito deste trabalho (MVPs #1) e MVPs enviadas por um fabricante de tintas sul-africano (MVPs SA).	141
Tabela 6.4 - Caracterização das versões de MVPs utilizadas nos testes de incorporação numa tinta mate para interior/exterior de alta qualidade.	143
Tabela 6.5 - Resultados de caracterização da tinta aquosa mate para interior/exterior de alta qualidade com 9,6 % m/m de MVPs e comparação com os valores da tinta padrão.	144
Tabela 6.6 - Formulação da tinta padrão (tinta decorativa mate de base aquosa de elevada CPV).	151
Tabela 6.7 - Resultados das quantidades atribuídas a cada fator (% m/m) nas experiências selecionadas pelo método <i>D-Optimal</i> do JMP.	154
Tabela 6.8. Resultados de caracterização das formulações sugeridas pelo método <i>D-Optimal</i> do JMP (Exps 1 a 21) e comparação com a formulação de referência (TP).	155
Tabela 6.9 - Formulações ótimas (% m/m) sugeridas pelo método <i>D-optimal</i> do JMP e respectivas previsões para os resultados de RC (%) e redução de custo (%). Fatores: A- TiO ₂ ; B- slurry; C- resina; D- MVPs; E- carga em pó.	157

Tabela 6.10 - Resultados de caracterização dos ótimos sugeridos pelo método *D-Optimal* do JMP, comparação do valor de RC obtido com o previsto pelo software e redução de custo associado a cada formulação.158

Tabela 6.11 - Resultados do teste de estabilidade aos ótimos #4 e #5 sugeridos pelo método *D-optimal* do JMP e comparação com os valores da tinta padrão (TP).....159

Lista de Abreviações

AA: ácido ascórbico

AcFAD: co-monómero acrílico derivado de ácidos gordos

AEEA: aminoetiletanolamina

AF: anidrido ftálico

AM: anidrido maleico

AMP: 2-amino-2-metil-1-propanol

CPV: concentração de pigmento em volume

CPVC: concentração crítica de pigmento em volume

DEA: dietanolamina

DETA: dietilenotriamina

DVB: divinilbenzeno

DTP: distribuição do tamanho de partícula

HEC: hidroxietil celulose

HPC: hidroperóxido de cumeno

HTB: hidroperóxido de terc-butilo

IA: índice de amarelecimento

IAC: índice de acidez

IR: índice de refração

LMA: laurilmetacrilato

MBS: metabissulfito de sódio

MMA: metilmetacrilato

n: grau de neutralização

n-OCT: n-octilamina

OW: óleo-em-água

PG: propilenoglicol

PI: poliéster insaturado

PS: poliestireno

PVA: poli(álcool vinílico)

RC: razão de contraste

RC_{ref}: razão de contraste das MVPs de referência

TEA: trietanolamina

TEiA: trietilamina

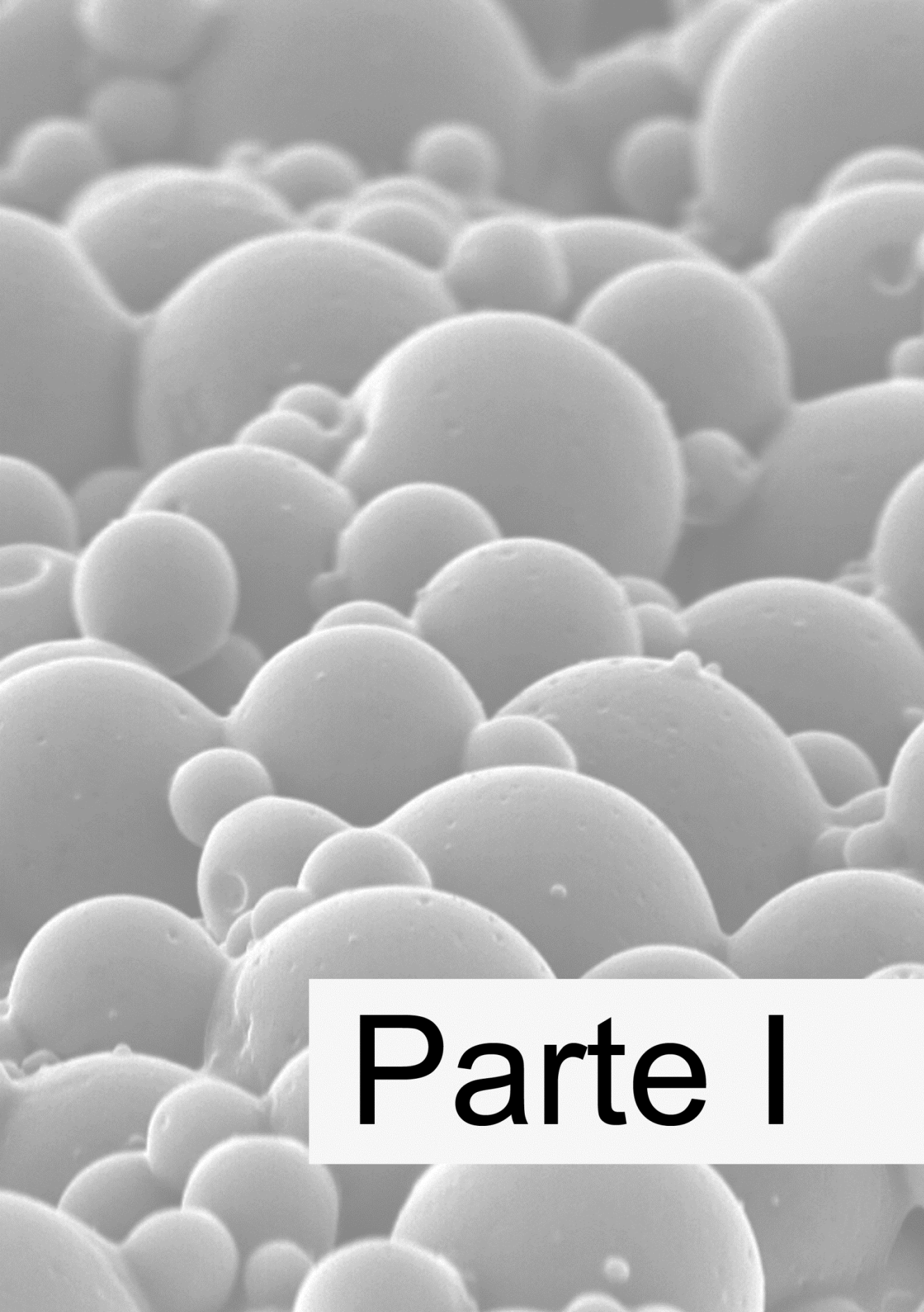
T_g: temperatura de transição vítrea

TMP: tamanho médio de partícula

TP: tinta padrão

W/O: água-em-óleo

W/O/W: água-em-óleo-em-água



Parte I

Capítulo 1. Introdução

1.1 Partículas poliméricas ocas

Partículas poliméricas que apresentam uma ou mais vesículas no seu interior têm ganho considerável interesse na indústria da cosmética, revestimentos e papel [1, 2]. A sua estrutura permite a retenção de materiais funcionais, sendo possível o seu armazenamento e/ou libertação controlada [3-5]. Para além disso, partículas ocas podem incorporar ar no interior, tornando vantajosa a sua utilização em, por exemplo, compósitos poliméricos de baixa densidade [1] ou formulações de tintas [6, 7].

No caso particular das partículas poliméricas ocas, várias abordagens sobre processos de síntese podem ser encontradas na literatura: inchamento osmótico [8, 9], incorporação de um agente expensor numa polimerização em emulsão [10, 11], polimerização em emulsão água-em-óleo-em-água (W/O/W) [12, 13], polimerização interfacial [14, 15], polimerização em semente [16, 17], síntese de partículas em multicamada com sacrifício do núcleo [18, 19] e auto-montagem [20, 21].

O inchamento osmótico (ver esquema genérico na Figura 1.1) é o processo utilizado pela empresa *Dow* para a produção de partículas ocas (monovesiculadas) já muito utilizadas como agentes opacificantes na indústria das tintas [22]. Este processo baseia-se na formação inicial de um núcleo hidrofílico com cadeias de polímero com grupos carboxílicos. Para a formação de um invólucro hidrofóbico é adicionado um monómero (e.g. estireno) que é polimerizado mediante a adição de um iniciador. A ionização dos grupos ácido é realizada pela adição de uma base, o que origina a entrada de água por pressão osmótica e, conseqüentemente, a expansão do núcleo [1, 22].. A evaporação da água (externa e interna) ocorre durante a secagem. O processo pode também ser realizado colocando no núcleo inicial uma amina que, após neutralização com um ácido, provoca o mesmo inchamento final [9].

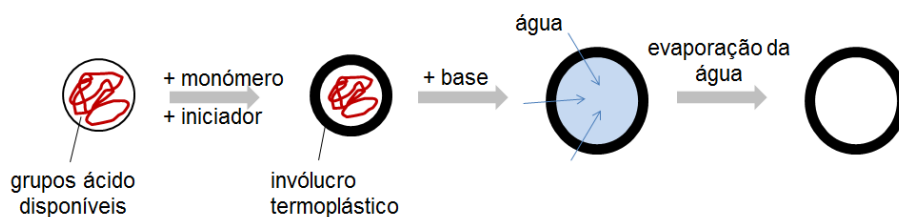


Figura 1.1 - Esquema genérico de formação de uma partícula polimérica oca por inchamento osmótico.

Um dos aspetos críticos deste processo é a capacidade de permeação da cápsula. A empresa *Dow* ultrapassou esse problema aumentando a temperatura para os 50 - 100 °C de forma a amolecer a cápsula, tornando possível o transporte da base para o núcleo e, conseqüentemente, o processo osmótico [9].

A incorporação de um agente expensor numa polimerização em emulsão (ver Figura 1.2) é um processo utilizado para a obtenção de, por exemplo, partículas de poliestireno expandido. Tomando este material como exemplo, o processo é iniciado pela emulsificação e posterior polimerização de gotículas de estireno, mediante a presença de um iniciador. O agente expensor (normalmente o n-pentano) é adicionado durante o processo de polimerização, plastificando a partícula de poliestireno [23]. Aumentando a temperatura acima da temperatura de transição vítrea

do polímero (cerca de 100 °C), a volatilização do n-pentano força a expansão da matriz de PS, formando-se estruturas poliédricas ocas [24].

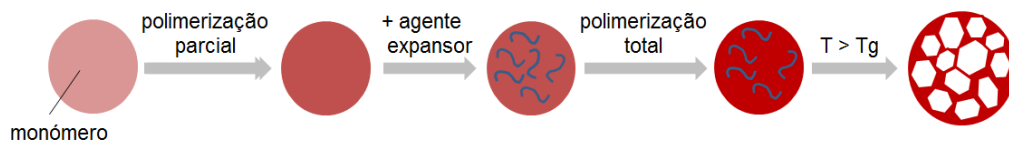


Figura 1.2 – Esquema genérico de formação de uma partícula polimérica oca por incorporação de um agente expansor numa polimerização em emulsão.

Na polimerização em emulsão W/O/W é preparada uma primeira emulsão água-em-óleo (W/O) na presença de um tensioativo lipofílico, sendo esta depois emulsionada numa nova fase aquosa com um tensioativo hidrofílico. Iniciada a polimerização do monómero da fase orgânica emulsionada, as fases aquosas externa e interna ficam separadas por uma cápsula polimérica. Este processo é esquematizado na Figura 1.3. Kim e co-autores [13] descrevem partículas ocas de poli(metilmetacrilato) produzidas segundo este método. Verificaram que misturando uretano ao monómero inicial, a viscosidade da fase orgânica aumentava e, por conseguinte, as gotículas de água ficavam mais estáveis no interior da fase orgânica. Desta forma, foram também obtidas partículas com várias vesículas no interior, demonstrando a versatilidade deste processo no tipo de produto obtido.

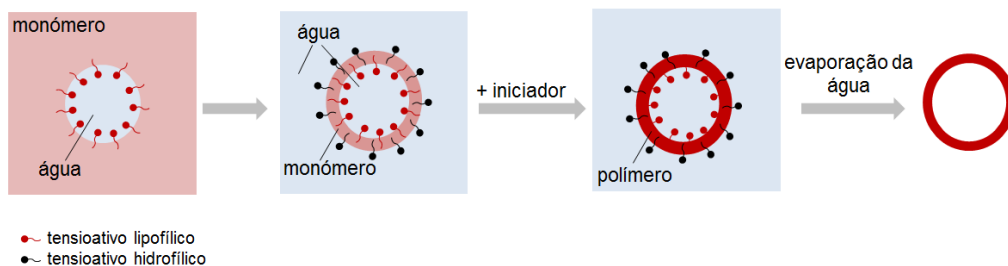


Figura 1.3 - Esquema genérico de formação de uma partícula polimérica oca por polimerização numa dupla emulsão W/O/W.

Estruturas ocas podem ser obtidas sem necessidade de recorrer a uma dupla emulsão, se a iniciação da polimerização ocorrer na interface W/O. Sun e Deng [15] utilizaram um par redox constituído por um peróxido orgânico e uma amina que, ao reagirem na interface, geram os radicais que iniciam a polimerização da fase orgânica. Este mecanismo é apresentado na Figura 1.4. De salientar que, neste exemplo, a fase orgânica era constituída por um polímero, poli (N-isopropilacrilamida) e um agente reticulante, divinilbenzeno, o que resultou numa cápsula final constituída por cadeias poliméricas reticuladas.

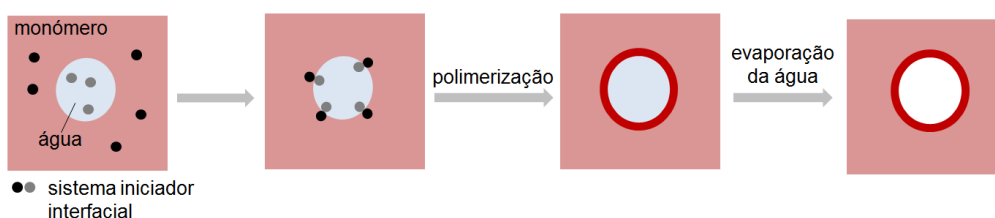


Figura 1.4 - Esquema genérico de formação de uma partícula polimérica oca por polimerização interfacial.

Na polimerização em semente, partículas poliméricas pré-sintetizadas são misturadas com um monómero ou mistura de monómeros que provocam o seu inchamento. Devido à presença de um iniciador os monómeros polimerizam e formam uma estrutura reticulada. A formação de um vazio no interior deve-se à separação de fases entre a semente e as novas cadeias de polímero formadas [16]. Uma abordagem interessante foi desenvolvida pelos autores Okubo e Minami [25] e o mecanismo envolvido é apresentado na Figura 1.5.

À utilização de uma partícula inicial (semente) juntaram o método de inchamento dinâmico. Partículas de PS foram inicialmente inchadas pela adição de DVB, tolueno (um solvente do PS) e um iniciador orgânico. O início da polimerização do DBV e posterior reticulação levou à formação de uma primeira cápsula de polidivinilbenzeno reticulado a envolver um núcleo constituído por PS dissolvido em tolueno. Após polimerização completa, o tolueno foi evaporado, pelo que as cadeias de PS ficaram junto da parede interna para constituírem uma segunda cápsula de PS.

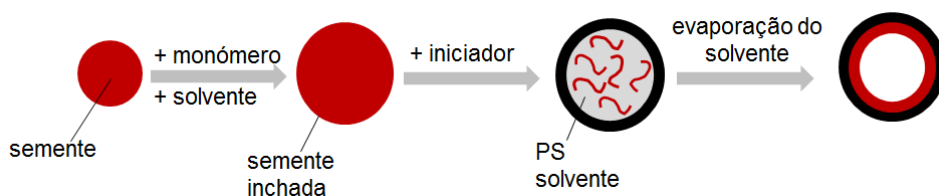


Figura 1.5 - Esquema genérico de formação de uma partícula polimérica oca por polimerização em semente conjugada com o método de inchamento dinâmico.

Partículas de PS podem ainda servir de molde para o crescimento de uma cápsula pela adição de monómeros que ficam retidos à superfície e são depois polimerizados. O posicionamento dos monómeros na superfície é conseguido através de interações por pontes de hidrogénio ou forças eletrostáticas [26]. Com a adição de um iniciador, esta estrutura externa polimeriza e o núcleo é retirado, por exemplo, pela adição de um solvente (sacrifício do núcleo). Para núcleos constituídos por PS são normalmente utilizados o DMF, THF, clorofórmio ou tolueno [27]. Este processo é esquematizado na Figura 1.6.

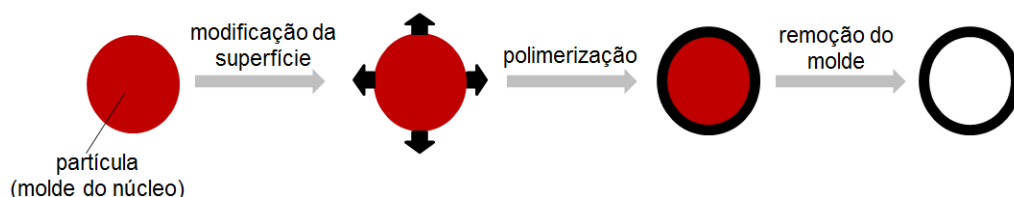


Figura 1.6 - Esquema genérico de formação de uma partícula polimérica oca por sacrifício do núcleo.

Uma outra abordagem considera a funcionalização da superfície das partículas de PS, sendo depois obtidas dispersões aquosas estáveis em que as gotículas de um monómero (e.g. metilmetacrilato) são rodeadas pelas partículas de PS (processo de auto-montagem) [5], uma abordagem apresentada na Figura 1.7.

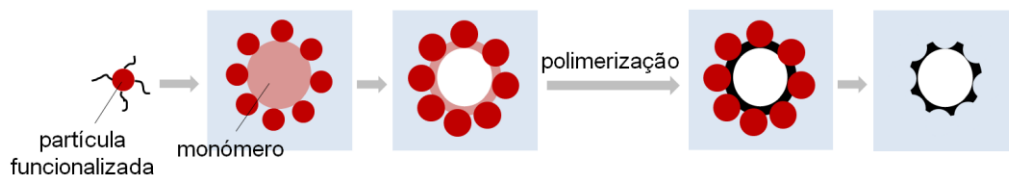


Figura 1.7 - Esquema genérico de formação de uma partícula polimérica oca por auto-montagem.

O monómero difunde seguidamente para o interior das partículas de PS circundantes, provocando o seu inchamento e deixando um espaço vazio no núcleo. Provocando a polimerização do monómero, agora na camada exterior, é formada a cápsula. Durante esta etapa, as partículas de PS vão desinchando e acabam por abandonar a cápsula, podendo deixar poros na superfície.

Ainda a partir de partículas pré-sintetizadas de PS e que estão dispersas num meio aquoso é possível obter estruturas ocas com uma abertura à superfície, o que facilita a entrada de material funcional a ser encapsulado [8]. A estrutura pode ser depois fechada quando as partículas são aquecidas até uma temperatura próxima da T_g do polímero ou pela adição de um solvente. Para a preparação destas estruturas, as partículas de PS que estão dispersas num meio aquoso são inicialmente inchadas pela adição de estireno e depois congeladas em azoto líquido, ficando individualizadas numa estrutura rígida de gelo. Abaixo dos 0 °C e a pressão sub-atmosférica o PS é imiscível com o estireno, pelo que a evaporação do monómero provoca uma abertura na superfície (Figura 1.8a). É também possível obter vários poros (Figura 1.8b) se for aumentado o grau de inchamento inicial, conseguido pela adição de uma maior quantidade de solvente.

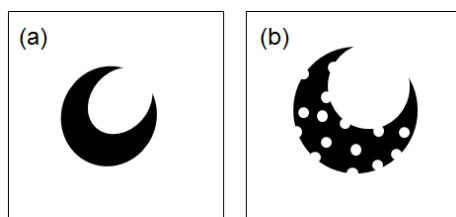


Figura 1.8 – Partículas de poliestireno com uma pequena abertura (a) ou uma grande abertura e poros à superfície (b).

1.2 Partículas multivesiculadas de poliéster reticulado

A produção de partículas multivesiculadas de poliéster (MVPs) encontra-se referenciada exclusivamente em patentes e algumas teses acadêmicas associadas à Universidade de Stellenbosch. O seu conteúdo centra-se mais na descrição e otimização do processo do que na interpretação dos mecanismos físico-químicos envolvidos. As partículas são obtidas como dispersões aquosas de poliéster insaturado reticulado com estireno. No seu interior existem inúmeras vesículas contendo água, que evapora rapidamente após secagem deixando espaços vazios no interior [28]. Existem duas abordagens para a obtenção deste tipo de partículas, envolvendo 2 etapas ou apenas 1 etapa.

1.2.1 Processo de síntese em 2 etapas

Este processo é descrito na maioria das patentes existentes sobre a síntese de MVPs [29-37]. Primeiro, é emulsionada água numa solução de poliéster insaturado (PI) e estireno, na presença de uma amina (com pelo menos 3 grupos amina por molécula [30]), dando origem a uma primeira emulsão água-em-óleo (W/O) (Figura 1.9a). Esta emulsão é depois dispersa numa solução aquosa de poli(álcool vinílico) (PVA) e hidroxietil celulose (HEC), resultando numa dupla emulsão água-em-óleo-em-água (W/O/W) (Figura 1.9b). A cura é depois realizada mediante um mecanismo de polimerização radicalar, o que resulta em partículas rígidas de poliéster com múltiplas vesículas de água encapsuladas.

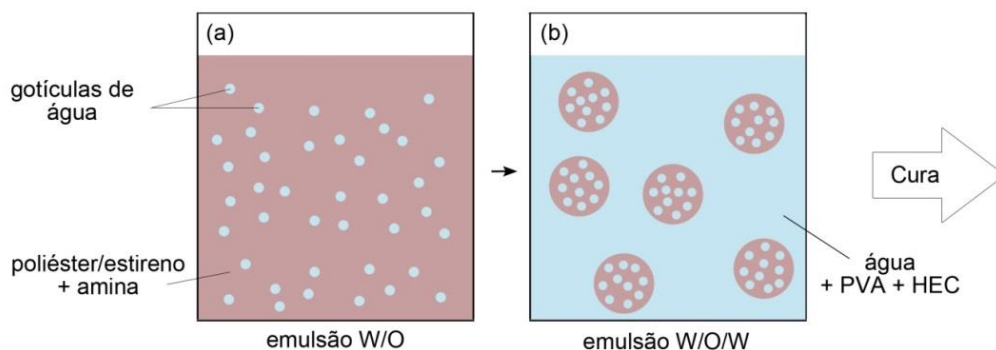


Figura 1.9 - Preparação da emulsão W/O/W mediante o processo em 2 etapas.

(a) emulsão W/O: gotículas de água emulsionadas na fase orgânica (poliéster/estireno e amina); (b) emulsão W/O/W: gotículas da emulsão W/O emulsionadas numa fase aquosa (água, PVA e HEC).

O mecanismo de estabilização de gotículas de água numa fase orgânica constituída por poliéster dissolvido em estireno por intermédio de uma base é apenas discutido num artigo científico de 1967, da autoria de Horie e co-autores [38]. A interpretação dessa estabilização é limitada à informação de que a base reage com os grupos carboxílicos terminais do poliéster, formando sais hidrofílicos que atuam como agentes emulsionantes das gotículas de água na fase orgânica (Figura 1.10).

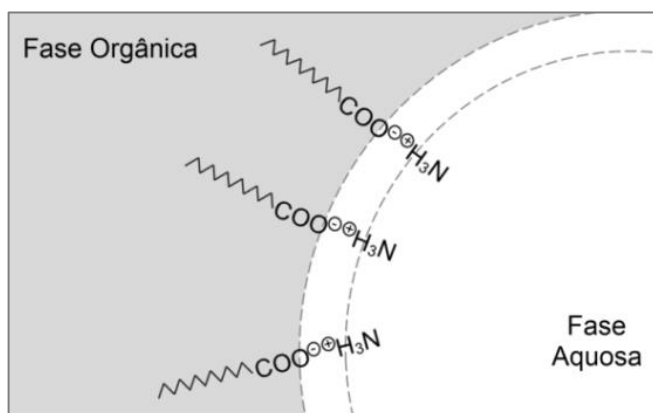


Figura 1.10 - Sais de poliéster a estabilizar uma gotícula de água na fase orgânica.

Uma base forte deve ser usada de forma a conseguir uma completa ionização dos grupos ácidos, sendo a estabilização apenas conseguida quando são utilizadas bases com valores de $pK_a > 6$ e com uma concentração acima de um valor limite.

As patentes sobre a síntese de MVPs mencionam que a dietilenotriamina (DETA) é a espécie preferida para a formação dos sais de poliéster. No entanto, as aminas são muitas vezes responsáveis pelo amarelecimento e mau odor da dispersão final, sendo referido que podem ser substituídas por óxidos metálicos, hidróxidos ou sais. Na Tabela 1.1 são apresentadas as bases utilizadas para estabilização W/O na síntese de MVPs, bem como as patentes onde são referidas. Várias destas soluções foram também estudadas na tese de mestrado que precedeu este trabalho de doutoramento [39].

Tabela 1.1 - Bases referenciadas em patentes sobre síntese de MVPs para a estabilização da emulsão W/O.

Base	Referência
Dietilenotriamina	[30] [29] [32] [37]
Hidróxido de amónia	[40]
Carbonato de amónia	[41]
Óxido de magnésio	[36] [42] [34]

A estabilização da emulsão W/O na fase aquosa, formando a dupla emulsão final, é atribuída à presença do poli (álcool vinílico) (PVA) e a hidroxietil celulose (HEC). A utilização de PVA e HEC como colóides protetores em polimerizações em suspensão é bastante referida literatura [43-45]. As gotículas orgânicas são estabilizadas estericamente e têm menor tendência para coalescerem. A HEC funciona também como um espessante, conferindo viscosidade ao meio aquoso [22].

1.2.2 Processo de síntese em 1 etapa

Este processo é menos descrito nas patentes sobre a síntese de MVPs [29, 37], mas consiste numa abordagem mais simples e de implementação industrial menos complexa. Este foi o processo utilizado para a síntese de MVPs no âmbito deste trabalho.

A mistura PI/estireno é primeiro neutralizada com uma amina e depois diretamente emulsionada na solução aquosa de coloides protetores (PVA e HEC). A água difunde para o interior da fase orgânica (Figura 1.11a), formando a dupla emulsão final W/O/W (Figura 1.11b). A polimerização radicalar é então iniciada (fase de cura), resultando em partículas rígidas multivesiculadas.

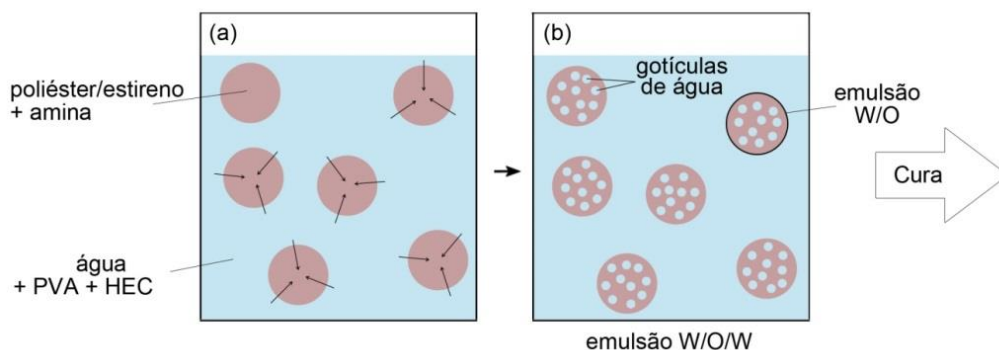


Figura 1.11 - Preparação da emulsão W/O/W mediante o processo em 1 etapa. (a) difusão da água da fase aquosa externa (água, PVA e HEC) para o interior das gotículas orgânicas (poliéster/estireno e amina); (b) emulsão W/O/W.

1.2.3 Cura das MVPs

O processo de cura das gotículas orgânicas dispersas no meio aquoso baseia-se numa polimerização iniciada por radicais livres, bem conhecida na literatura [46, 47], durante a qual ocorre a reticulação das cadeias de poliéster com o estireno.

Existe uma variedade de iniciadores orgânicos (e.g. peróxidos) que podem ser utilizados para a formação dos radicais, sendo normalmente selecionados de acordo

com a temperatura da reação. No entanto, quando a cura é realizada a temperaturas baixas, além dos iniciadores, são também utilizados aceleradores que aumentam a velocidade de decomposição dos peróxidos, mediante reações de oxidação-redução [48].

Neste trabalho, o sistema de cura utilizado é composto por um peróxido orgânico (hidroperóxido de cumeno), utilizado como o iniciador de radicais livres, em combinação com um ativador redox (solução aquosa de sulfato de ferro e dietilenotriamina), que permite que a polimerização ocorra a temperaturas abaixo dos 80 °C [37, 49].

Razumovskii e os seus co-autores [50] descreveram o mecanismo de formação de radicais neste sistema. Primeiro, forma-se um complexo entre o íon ferro e a amina. Este complexo reage depois com o peróxido, originando os radicais que vão iniciar a reação de polimerização (Equação 1).



em que R corresponde a $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2$ e R' corresponde a $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2$. A polimerização é assim iniciada entre o estireno e as ligações duplas do poliéster insaturado e resulta em cadeias de poliéster ligadas por cadeias de poliestireno. No final obtém-se uma estrutura tridimensional com cadeias de poliéster ligadas por cadeias de poliestireno [51] (Figura 1.12).

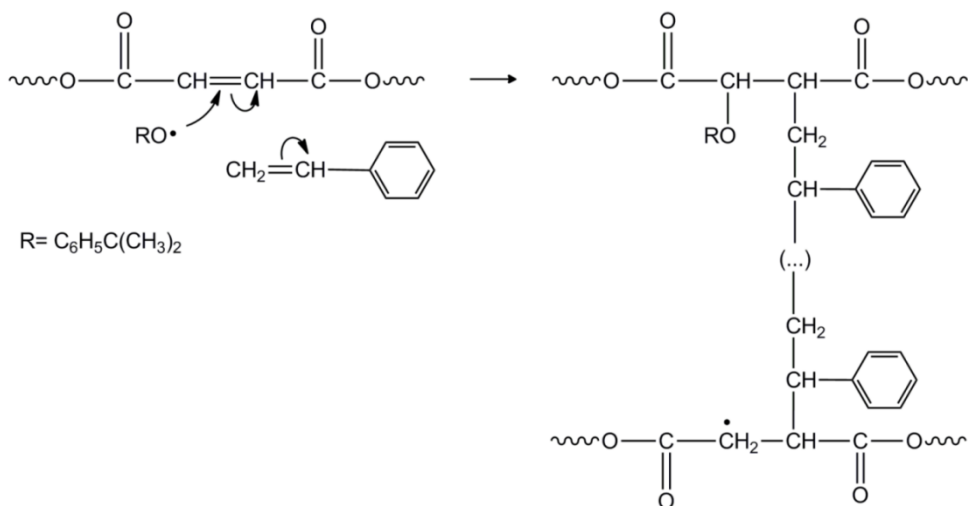


Figura 1.12 - Reticulação das cadeias de poliéster/estireno por cadeias de poliestireno.

Na verdade, durante a reação de cura podem ocorrer três tipos de interação: copolimerização do estireno-poliéster, homopolimerização do estireno e homopolimerização do poliéster [52]. Numa primeira fase, os radicais livres são consumidos pelo inibidor (dissolvido na resina de poliéster) pelo que há um baixo grau de polimerização. As reações intramoleculares dentro das cadeias longas de polímero resultam em estruturas esféricas com elevada ciclização e densidade de ligações cruzadas, chamadas de “microgel” [52]. Numa fase de transição, as ligações C=C intrínsecas nesse microgel vão sendo unidas por reações intramoleculares [51, 53]. As que se encontram à superfície reagem com os monómeros ou outras partículas microgelificadas. Isto resulta no aumento da gelificação da resina, o que vai ter grande influência na cinética, comportamento reológico e propriedades finais da resina [52]. Finalmente, a macrogelificação dá-se entre as ligações ainda insaturadas dessas estruturas através de reações intermoleculares. Esta fase é acompanhada por um forte aumento da viscosidade. A gelificação corresponde à formação da primeira fração insolúvel de polímero [52].

Dependendo da temperatura e outras variáveis de processo, algumas das espécies ficam por reagir, sob a forma de monómero residual, não fazendo parte da estrutura final [51].

1.2.4 Resina de poliéster insaturado

O poliéster insaturado (PI) é um polímero termoendurecível que resulta da reação entre diácidos ou anidridos insaturados e dióis [54]. O resultado é uma cadeia de polímero com ligações simples e duplas entre os átomos de carbono [54, 55]. Os poliésteres são normalmente dissolvidos em estireno de forma a ajustar a viscosidade [56, 57]. A mistura final tem a designação de resina de poliéster insaturado, com uma viscosidade normalmente na gama entre 200 cP e 2000 cP [51].

A juntar ao facto de terem baixo custo, excelentes propriedades térmicas, mecânicas e elétricas, estas resinas são materiais muito utilizados em diversas áreas, nomeadamente, na indústria química e automóvel, construção naval e aeronáutica [51, 58, 59]. A grande variedade de monómeros que podem ser utilizados na produção de resinas de PI (Tabela 1.2) justifica a versatilidade da sua aplicação.

Tabela 1.2 - Monómeros utilizados na síntese de poliéster insaturado [54, 57] e principais características conferidas ao poliéster.

Monómero	Caraterísticas conferidas ao PI
Dióis	
Propilenoglicol	Baixo custo Boa compatibilidade com o estireno
Etilenoglicol	Baixo custo Reduz a solubilidade do PI em estireno
Dietilenoglicol	Flexibilidade Boas propriedades de secagem
Neopentilglicol	Resistência UV Resistência à água
Ciclohexanodimetanol	Boas propriedade elétricas
Ácidos/Anidridos saturados	
Anidrido ftálico	Baixo custo Compatibilidade com o estireno Dureza
Ácido isoftálico	Resistência à água
Ácidos/Anidridos insaturados	
Anidrido maleico	Baixo custo
Ácido fumárico	Co-polimeriza melhor com o estireno do que o anidrido maleico

A resina de PI utilizada na síntese das MVPs é obtida a partir da reação de policondensação do anidrido maleico (AM), anidrido ftálico (AF) e propilenoglicol (PG). O PG é adicionado em excesso para prevenir perdas durante a polimerização [51].

Uma vez que os anidridos e o álcool são difuncionais, as cadeias finais resultam em polímeros com estruturas lineares e de elevada massa molecular [60].

A produção da resina de PI a partir destes monómeros envolve as seguintes etapas:

1. Formação de monoésteres

A reação entre os anidridos e o propilenoglicol resulta na abertura do anel do anidrido, com formação de um composto que tem como grupos terminais um grupo álcool (-OH) e um grupo ácido (-COOH), respetivamente (ver reação na Figura 1.13). O composto final tem a designação de monoéster. É uma reação fortemente exotérmica, com uma cinética de segunda ordem, irreversível e que ocorre normalmente à temperatura de 60-130 °C [61].

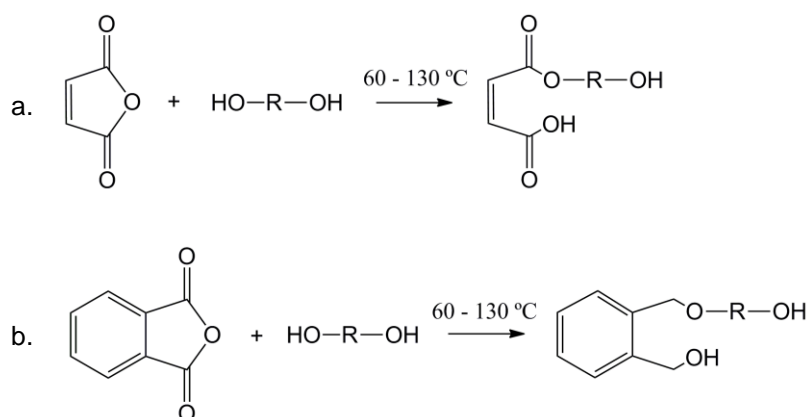
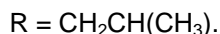


Figura 1.13 - Formação dos monoésteres a partir da reação entre o anidrido maleico e o propilenoglicol (a) e o anidrido ftálico e o propilenoglicol (b).



2. Formação de diésteres

A partir da temperatura 160 - 180 °C [60], a reação de esterificação prossegue entre os grupos terminais -OH e -COOH dos monoésteres, com formação de diésteres e água (Figura 1.14). Estas reações são fracamente exotérmicas e muito importantes na formação da estrutura final do PI.

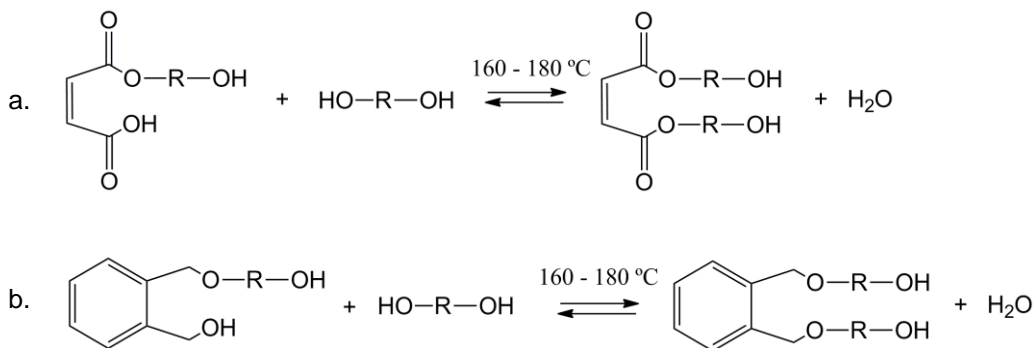


Figura 1.14 - Formação dos diésteres a partir da reação entre os monoésteres do anidrido maleico (a) e anidrido ftálico (b) e o propilenoglicol. R = CH₂CH(CH₃)

Por se tratar de uma reação reversível, a água produzida tem de ser removida, normalmente com utilização de um condensador. A remoção de água é acelerada pela adição de 3-6 % (m/m) de xileno, através de um processo de destilação azeotrópica [51, 62]. No destilado recolhido, uma mistura de água e xileno, ocorre uma rápida separação de fases permitindo que o xileno volte a ser alimentado ao reator e a água, removida. A remoção de água pode ser também realizada sob vácuo. No entanto, esta técnica é raramente usada na síntese de PI devido ao risco de remoção do PG [58].

3. Policondensação

Com o aumento da temperatura (entre 160 °C e 220 °C [61]) as reações consecutivas entre os grupos terminais, -OH e -COOH, das espécies presentes no reator prosseguem, sendo a água o principal subproduto. Dado o aumento da temperatura favorecer a solubilização nos compostos orgânicos [61], a água vai sendo removida da reação para que esta seja o mais completa possível [54, 58]. Na Figura 1.15 é apresentado mecanismo de reação de policondensação. De salientar que a estrutura final apresentada é um resultado possível, dentro das inúmeras configurações possíveis entre os monómeros envolvidos.

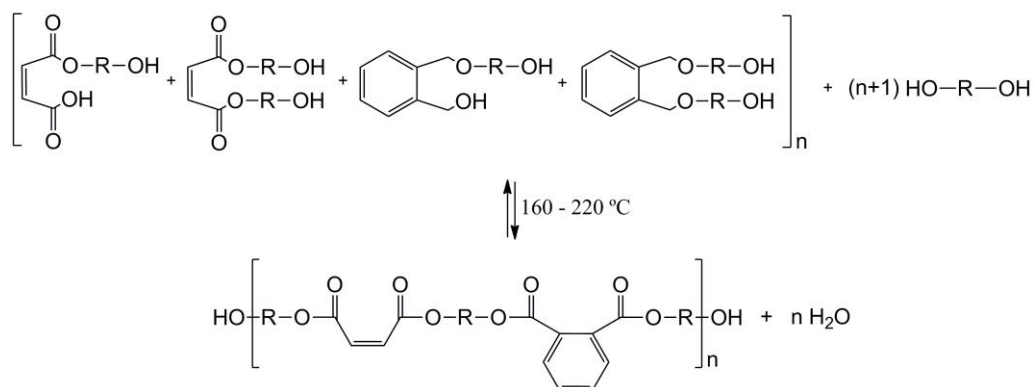


Figura 1.15 - Reação de policondensação com formação do PI utilizado para produção de MVPs no âmbito deste trabalho. R = CH₂CH(CH₃)

A temperaturas elevadas o oxigénio que existe dentro do reator pode reagir com as ligações duplas do PI, resultando em produtos corados que influenciam a cor final do polímero. É por este motivo que a produção se realiza em atmosfera de gás inerte.

Um ponto crítico na síntese de resinas de PI é decidir quando é que a reação pode ser considerada terminada, ou seja, quando se deve arrefecer a mistura e diluir a resina no solvente apropriado.

Desta forma, a reação é continuamente controlada através da determinação do índice de acidez (IAC), uma grandeza que indica a quantidade de grupos ácido ainda por reagir. Para isso, vão sendo retiradas amostras do reator que são depois tituladas com uma solução de hidróxido de potássio (KOH). O valor do IAC é expresso em miligramas de KOH por grama de polímero. No início da reação, os anidridos ainda não reagiram pelo que existe uma quantidade elevada de grupos -COOH disponíveis. À medida que a reação avança o IAC vai diminuindo. Por outro lado, como as cadeias de polímero estão a crescer, a viscosidade vai também sendo avaliada após termostatização das amostras que são recolhidas.

A evolução típica do IAC e da viscosidade ao longo da produção de uma resina de PI é apresentada na Figura 1.16. Quando se atingem os limites das especificações da viscosidade e índice de acidez estipuladas, representados pelas linhas horizontais

vermelhas e azuis, o PI é arrefecido e dissolvido em estireno (resina de PI) que, além de reduzir a sua viscosidade final vai depois fazer parte da reação de cura.

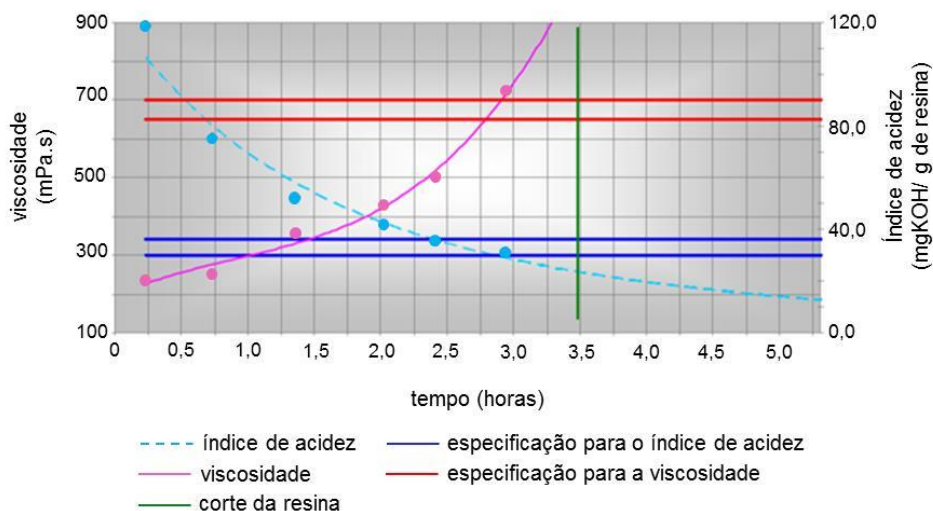
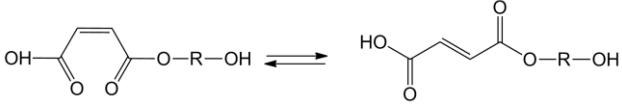
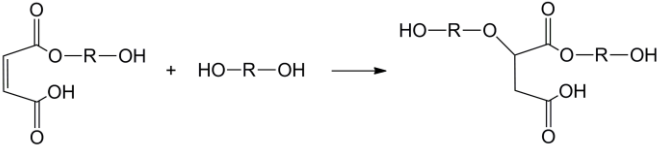
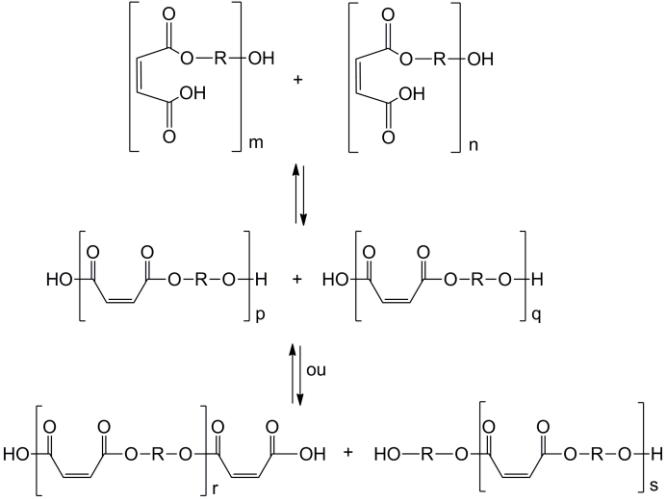
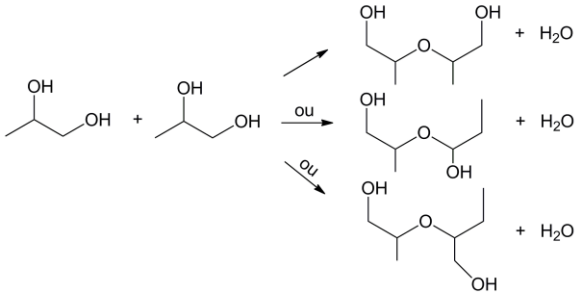


Figura 1.16 - Evolução dos valores de índice de acidez e viscosidade durante a produção de uma resina de poliéster insaturado realizada na Resiquímica, S.A.. (adaptado de [60]).

Nas resinas de PI convencionais a fração de estireno presente na mistura varia entre os 30-40% m/m [63]. A reação de polimerização é finalizada com a adição de inibidores durante a etapa de arrefecimento, normalmente 0,075 % da quantidade total de monómeros [51]. Estes compostos aumentam o tempo de armazenamento da resina e diminuem o pico exotérmico durante a reação de cura [58, 64]. Exemplos de inibidores utilizados na síntese de resinas de PI são a hidroquinona e o *terc*-butilcatecol.

Além das reações descritas anteriormente, existem também outras possibilidades na combinação dos reagentes que são adicionados ao reator. Um resumo dessas reações paralelas encontra-se na Tabela 1.3. Dada a sua maior reatividade, o anidrido maleico (AM) vai ser utilizado nos exemplos que envolvem a presença de anidridos.

Tabela 1.3 - Reações secundárias que ocorrem durante a síntese do poliéster insaturado. R = CH₂CH(CH₃).

Reação secundária	Mecanismo de reação
Isomerização cis-trans	
Saturação da ligação dupla (reação de Ordelt)	
Transesterificação	
Desidratação α-diol	

Isomerização

Esta reação ocorre à temperatura de 200 °C [65] e envolve uma rápida isomerização do maleato (isómero *cis*) para fumarato (isómero *trans*), uma estrutura cerca de 20 vezes mais reativa na reação com o estireno, durante a reação de cura [54, 66]. Esta diferença de reatividade é explicada pelo facto da ligação insaturada estar mais disponível, não havendo tanta aglomeração de grupos dentro da própria molécula. Este isómero traz outras vantagens, uma vez que dá origem a produtos com melhores propriedades mecânicas [67, 68] e melhor resistência térmica [69]. O PG é o álcool que resulta em maiores percentagens de isomerização [54]. A temperatura de reação também interfere na percentagem de conversão para o fumarato (ver Tabela 1.4).

Tabela 1.4 - Influência da temperatura na isomerização do maleato (isómero *cis*) em fumarato (isómero *trans*) [60].

Temperatura de reação (°C)	Isomerização (%)
105	34
125	56
140	75
180	96

Saturação da ligação dupla (reação de Ordelt)

Esta reação baseia-se na ligação do PG a um dos carbonos (α ou β) da cadeia insaturada do monoéster, podendo levar à redução de 10% da insaturação final do poliéster [60]. Ocorre durante a isomerização do *cis*-maleato para *trans*-fumarato e daí resultam estruturas ramificadas, alterando-se a estequiometria dos reagentes e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas finais do poliéster [61, 70]. De salientar que a probabilidade de saturação de um monoéster pelo diol é maior do que entre os monoésteres [61].

Transesterificação

A maior parte das transesterificações ocorre no final do processo de síntese e alteram a massa molar e, por conseguinte, a viscosidade do polímero. Tratam-se de alcoólises e acidólises das cadeias de poliéster pelos grupos –OH ou –COOH terminais que se encontram disponíveis. Por este motivo, a temperatura do reator não deve exceder os 210 °C [60].

Desidratação α -dióis

Ocorre para intervalos de temperatura de 205 °C - 250 °C entre as moléculas de PG ainda presentes. A modificação da estrutura do propilenoglicol altera assim a razão PG:AM, embora a estrutura linear seja mantida [61].

Formação de estruturas cíclicas

A flexibilidade das cadeias de polímero que se vão formando durante a policondensação é responsável pela formação deste tipo de estruturas. Podem formar-se em dois momentos da reação de policondensação [71]: 1) no início, em que os anéis abertos (monoésteres) voltam a fechar devido à reação entre os grupos funcionais terminais; 2) no decurso da reação, entre grupos –COOH terminais de uma cadeia de polímero e grupos ésteres da mesma cadeia.

1.2.5 Outros aspetos do estado da arte

A informação disponível para a síntese de MVPs encontra-se maioritariamente em patentes e, como já referido nas secções 1.2.1 e 1.2.2, a preparação da dupla emulsão pode ser realizada em 2 ou em apenas 1 etapa.

A primeira patente referente à produção de MVPs para incorporação em tintas aquosas como agentes opacificantes pertence a Gillan et al. [29] (Dulux, Australia). As MVPs foram preparadas com base no processo em 1 etapa e as partículas apresentavam um tamanho médio de 15 μm com vesículas internas com um tamanho médio na gama 1-5 μm . Os autores abordam alguns aspetos importantes para a diminuição dos tamanhos. Sugerem o aumento da velocidade de agitação ou o aumento da viscosidade da fase aquosa (maioritariamente determinada pela

concentração de HEC). Por outro lado, para o tamanho de vesícula, os autores referem que os parâmetros a manipular são a concentração e tipo de amina e o índice de acidez do poliéster. No entanto, não foi apresentada uma explicação clara sobre os mecanismos que justificam essas abordagens.

Segundo a patente, é adicionada base à solução aquosa onde se encontram também dissolvidos os coloides protetores HEC e PVA. Foi testada a adição de DETA, carbonato de sódio e amônia. Os melhores resultados de estabilidade das vesículação interna foram conseguidos com a DETA. Verificou-se também que, para concentrações da amina sucessivamente crescentes (variação desde 0,7 a 1,3 grupos amina/ grupos carboxílicos de poliéster), o volume ocupado pelas vesículas aumentava, até um valor limite a partir do qual maiores concentrações da amina não tinham qualquer influência. Foram também testados poliésteres com maior viscosidade e, por isso, menor índice de acidez, tendo-se concluído que o grau de vesículação diminuía e, conseqüentemente, eram obtidos filmes com menor opacidade.

As MVPs produzidas segundo esta patente apresentavam grande percentagem de encolhimento após o período de secagem do filme. Além disso, tinham tendência para formarem aglomerados. Esta análise foi realizada pelos autores Gunning et al. [30] que acompanharam a diminuição do tamanho das partículas por microscopia ótica. Associaram estes resultados à falta de estabilidade da emulsão preparada, pelo que implementaram o processo de síntese em 2 etapas.

Na preparação da emulsão W/O as gotículas de água foram emulsionadas numa mistura de poliéster, estireno e uma amina com pKa na gama 8,5 -10,5 e na de concentração de 0,7 – 1,4 grupos amina/ grupos carboxílicos da resina de poliéster. Atingindo as gotículas de água o tamanho médio de 1 μm , a primeira emulsão era então dispersa numa segunda fase aquosa com os coloides PVA e HEC dissolvidos. Depois de curadas, as partículas apresentavam tamanhos de 30 μm e 70 % de volume ocupado por vesículas.

Karickhoff et al. [33] esclareceram que o índice de acidez do poliéster deverá estar na gama 8-20 g KOH/g poliéster, estreitando por isso a gama de valores sugeridas nas patentes anteriores.

Numa patente assinada pela empresa Tioxide Group Ltd, Geoffrey et al. [72] produziram MVPs também pelo processo em 2 etapas, com a preocupação da redução do estireno residual durante a etapa de cura. Sugerem que a água adicionada antes da adição do sistema iniciador seja previamente aquecida no sentido de aumentar a temperatura da emulsão até 45°. Dependendo da temperatura da água adicionada (entre 10 °C e 90 °C) é possível reduzir a concentração de monômero residual de 3 % (m/m) a 0,2 % (m/m). Segundo Perrins et al. [42] essa quantidade pode ser diminuída graças à adição do iniciador de cura na fase orgânica inicial e outro iniciador na segunda etapa. A cura é assim realizada em dois estágios, sendo o segundo realizado a uma temperatura mais elevada. Beresford e Willy [73] tentaram solucionar o problema do odor e cor indesejáveis da dispersão final, quando produzidas com poliaminas. É aqui sugerida a substituição por óxidos metálicos, hidróxidos ou sais.

Finalmente, uma empresa sul-africana recuperou o processo em 1 etapa e patenteou MVPs para incorporação em tintas com efeitos especiais [37]. Para isso, testou vários tipos de co-monômeros com o objetivo de aumentar o tamanho de partícula e melhorar a resistência dos filmes de tinta à água. Associando a adição de 5 % m/m de laurilmetacrilato e velocidade de agitação, obtiveram-se tamanhos de 25 µm.

Alguns trabalhos acadêmicos complementam a informação apresentada em patentes. Uma parceria entre a universidade de Stellenbosh e a empresa sul-africana deu origem a teses de mestrado que abordaram a otimização do poliéster insaturado [74], o estudo dos parâmetros de processo e da etapa de cura [22, 49] e o desenvolvimento de um modelo matemático que relaciona as propriedades finais das dispersões com os parâmetros envolvidos no processo [75]. Em processos realizados à escala laboratorial, os autores verificaram que o tamanho de partícula final é influenciado pelo volume de reator, diâmetro de agitador, velocidade de agitação, tempo de dispersão das gotículas orgânicas no meio aquoso e concentração de coloides. Embora o caudal de adição da fase orgânica não influencie o tamanho médio final, para caudais superiores, resultam distribuições de tamanho de partícula mais largas. Os autores consideram ainda que, preparando a dispersão a temperaturas superiores a 27 °C ou adicionando maior quantidade de água à dispersão preparada e ainda não curada, são obtidas partículas de maior tamanho. Terenblanche [49] reportou que os fatores

considerados determinantes para a entrada de água do meio aquoso externo para o interior das gotículas orgânicas são o índice de acidez do poliéster e a reação dos grupos carboxílicos com a amina (DETA). Aumentando a concentração de DETA, a percentagem de água máxima que foi possível difundir para o interior das gotículas foi de 60 %. No entanto, parece ter havido alguma controvérsia relativamente aos fatores que influenciam este mecanismo. Gous [22] deu também relevância ao contributo do PVA para a vesiculação. Este autor assume que o PVA contribui para a absorção de água pela fase orgânica, argumentando que este colóide penetra no seu interior.

Ficaram algumas dúvidas relativamente à relação entre o tipo de vesiculação interna e a opacidade final, especulando-se mesmo que não existe relação direta. Dispersões preparadas a diferentes temperaturas resultam em opacidades muito distintas. A falta de reprodutibilidade da viscosidade das dispersões curadas foi um resultado preocupante que os autores não conseguiram interpretar. A realização da etapa de cura a temperaturas acima da temperatura ambiente (entre 50 °C a 70 °C) originou filmes de MVPs mais opacos.

A tese de mestrado desenvolvida pela autora deste trabalho [38] incluiu um estudo dos mecanismos envolvidos na produção de MVPs em 2 etapas. Foi verificado que existe uma concentração mínima de base adicionada para que não ocorra inversão da emulsão (passagem de uma emulsão W/O para uma emulsão O/W). As emulsões mais estáveis foram obtidas com a trietanolamina (TEA) na concentração de 0,5 mmol/g de poliéster. Nestas emulsões foi possível incorporar 60 % de água. Outro aspeto importante foi verificar que, para uma maior estabilidade da emulsão, a amina teria de ser adicionada à fase orgânica antes das gotículas de água serem emulsionadas. A emulsão W/O era depois emulsionada numa segunda fase aquosa onde estavam dissolvidos PVA e HEC e os resultados de microscopia ótica confirmaram a formação de uma dupla emulsão do tipo W/O/W (gotículas de fase orgânica dispersas no meio aquoso com gotículas de água no seu interior). No entanto, durante o período de cura, a emulsão destabilizava pelo que, os filmes secos destas dispersões apresentavam baixa opacidade.

1.3 Agentes opacificantes na indústria das tintas

1.3.1 Dióxido de titânio

O mercado dos pigmentos é largamente dominado pelo dióxido de titânio (TiO_2), uma matéria-prima muito utilizada na indústria das tintas. Encontra-se disponível em duas formas cristalinas – rutilo e anatase. Embora o pigmento anatase seja o mais produzido, a sua elevada atividade fotoquímica conduz à farinação de filmes aplicados no exterior [76]. O pigmento rutilo é o pigmento branco com maior índice de refração (IR) e por isso, que confere maior opacidade ao filme de tinta, além de ter menos atividade fotocatalítica [77].

Na Figura 1.17 é apresentado o comportamento da luz que atravessa um filme de tinta branca formulada com TiO_2 (IR = 2,7) e carbonato de cálcio (IR = 1,6), respetivamente [78]. Se os filmes tiverem uma espessura suficiente para que toda a luz incidente volte à superfície, ambos vão ser opacos e brancos. No entanto, diminuindo a espessura até à marca “X”, parte da luz que atravessa o filme de tinta formulada com carbonato de cálcio é absorvida pelo substrato pelo que terá menor opacidade e brancura.

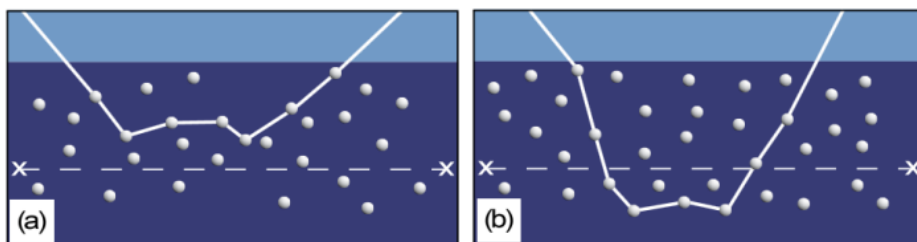


Figura 1.17 - Trajeto da luz através de um filme de tinta branca, formulada com:
(a) TiO_2 (IR = 2,7); (b) carbonato de cálcio (IR = 1,6) (adaptado de [78]).

O TiO_2 é um pigmento com elevado custo de produção, pelo que existe a necessidade de serem encontradas alternativas à sua utilização como opacificante na formulação de tintas, sem comprometer as restantes propriedades.

Existem vários parâmetros que interferem na capacidade do TiO_2 de dispersar a luz: o tamanho da partícula do pigmento, a diferença do IR do pigmento e do IR da matriz

que o envolve (resina e cargas) e do seu grau de isolamento em relação a outras partículas de TiO_2 ou seja, grau de dispersão [79-81].

A eficiência de difração da luz do filme está relacionada com a diferença entre o IR do TiO_2 (a forma rutilo tem $\text{IR} = 2,7$) e da média ponderada dos IR da matriz que o envolve (a resina e cargas, com IR na gama 1,6-1,7) [82, 83]. Os “vazios” de ar, com um $\text{IR} = 1,0$, aumentam essa diferença, daí o ganho de opacidade. Tendo em conta que o polímero que normalmente constitui as partículas ocas tem um IR de 1,3-1,7, o tamanho ótimo da(s) vesícula(s) que proporciona a máxima difração da luz e consequentemente a máxima cobertura dos filmes de tinta é 350-850 nm [2]. No entanto, há autores que consideram que essa gama corresponde a 250-300 nm e dizem corresponder a um volume de ar incorporado de 25-40% [1].

O tamanho de partícula das cargas adicionadas é também relevante, uma vez que diminui o efeito de aglomeração do TiO_2 . O espaçamento ótimo e consequentemente, a máxima eficiência, são conseguidos com a utilização de partículas com tamanhos abaixo de $5 \mu\text{m}$ [84]. O mecanismo de desaglomeração do TiO_2 por partículas de diferentes tamanhos é esquematizado na Figura 1.18.



Figura 1.18 - Otimização do espaçamento entre as partículas de TiO_2 , por cargas de diferentes tamanhos (adaptado de [84]).

A concentração do TiO_2 em volume (CPV) é dada pela razão entre o volume de TiO_2 e a soma dos volumes do TiO_2 , cargas e resina [76].

Em tintas com baixo CPV existem poucos pontos de contato entre as partículas de TiO_2 , pelo que a resposta a um aumento de opacidade é linear com a quantidade do

pigmento. Esta situação corresponde a concentrações (em volume) de TiO_2 inferiores a 15 % [84]. Aumentando a quantidade de pigmento (aumento do CPV), diminui a distância interparticular e surge um forte efeito de aglomeração do TiO_2 , o que se reflete na diminuição da opacidade do filme de tinta. No entanto, quando a quantidade de resina não é suficiente para preencher os espaços entre todos os pigmentos isto é, quando a tinta é formulada acima da concentração crítica de pigmento em volume (CPVC) criam-se espaços livres entre os pigmentos preenchidos com ar quando em filme seco. Estes “vazios” funcionam como pontos de dispersão de luz, contribuindo por isso para o aumento da opacidade [85, 86]. Este comportamento é apresentado na Figura 1.19.

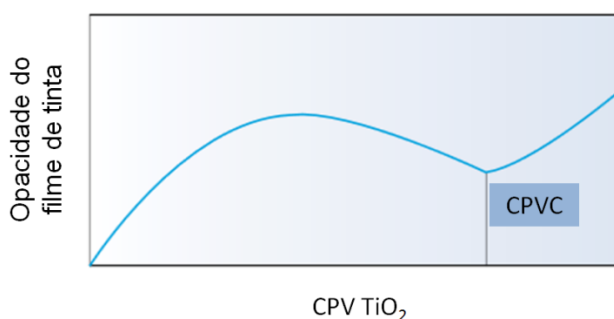


Figura 1.19 - Efeito da concentração de TiO_2 em volume (CPV) na opacidade final do filme de tinta, antes e depois de se atingir a concentração de pigmento crítica (CPVC) (adaptado de [78]).

O mesmo resultado é conseguido quando são adicionadas partículas que incorporam ar [6, 7, 87]. O facto do ar se encontrar encapsulado torna-se uma vantagem uma vez que, acima do CPVC, podem surgir problemas relacionados com a porosidade do filme de tinta e conseqüentemente, problemas como a resistência à esfrega, resistência à nódoa e durabilidade [6, 87].

1.3.2 Partículas multivesiculadas

A capacidade de difração da luz das partículas multivesiculadas faz com que a sua incorporação em formulações de tintas aquosas seja uma solução interessante para a redução da quantidade de TiO_2 , sem ser perdida a capacidade de cobertura dos filmes.

Quando são produzidas, estas partículas encontram-se dispersas num meio aquoso, pelo que as vesículas internas contêm água. Quando é aplicado um filme da dispersão, este é inicialmente translúcido (Figura 1.20a). No entanto, durante a sua secagem, a água evapora, ficando as vesículas preenchidas com ar. A diferença entre o índice de refração do ar (1,0) e das paredes de polímero (~1,5) resulta numa maior dispersão da luz, contribuindo para que o filme ganhe poder de cobertura (opacidade) e brancura [88] (Figura 1.20b e Figura 1.20c).

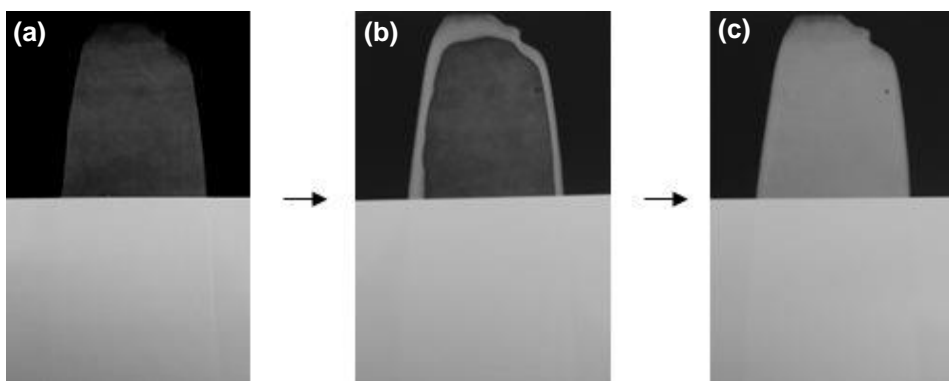


Figura 1.20 - Processo de secagem de um filme de MVPs aplicado sobre uma carta de medição da razão de contraste: (a) filme húmido (translúcido); (b) filme em processo de secagem (a ficar opaco a partir dos bordos); (c) filme seco (maior opacidade).

Este é o mesmo efeito ótico que ocorre na neve e na espuma do mar, onde a opacidade e a brancura são o resultado da interação da luz com uma multiplicidade de interfaces e microvazios [88].

Dependendo do tamanho das partículas, existe uma variedade de tintas aquosas onde estas podem ser incorporadas: partículas com $0,5 \mu\text{m}$ são utilizadas em tintas de elevado brilho, de 4 a $10 \mu\text{m}$ em tintas com efeito mate e com mais de $40 \mu\text{m}$ em tintas com efeitos especiais [49].

1.4 Motivação e organização da tese

O processo de síntese de partículas multivesiculadas (MVPs) está ainda pouco clarificado na literatura. Por incorporarem ar no seu interior, estas partículas têm a capacidade de dispersar a luz visível e, conseqüentemente, serem usadas como agentes opacificantes em formulações de tintas. Este potencial justificou o interesse das empresas Resiquímica S.A. e CIN S.A. em integrarem este projeto. A Resiquímica esteve maioritariamente envolvida no desenvolvimento e fornecimento da resina de poliéster insaturado. A CIN S.A., nos testes de incorporação das MVPs em formulações de tintas aquosas e avaliação do seu desempenho, como agentes opacificantes, mas também tendo em conta outras características como a alteração do brilho e obtenção de efeitos especiais.

Esta tese está dividida em três partes principais. Na Parte I está incluído o **capítulo 1** onde é feita uma introdução às metodologias de produção de partículas poliméricas ocas, dando-se ênfase às MVPs. São mencionados aspetos importantes como os processos de síntese mencionados em patentes, a produção do poliéster insaturado e é feita uma análise geral ao estado da arte. É também explicada a potencialidade das MVPs como agentes opacificantes em tintas, em substituição parcial do dióxido de titânio.

A Parte II inclui a parte experimental e a apresentação e discussão de resultados. No **capítulo 2** é descrito o processo utilizado neste trabalho para a síntese de MVPs. São também descritos os materiais utilizados e mencionados os testes de caracterização utilizados para os resultados discutidos nos capítulos seguintes.

A caracterização das MVPs formuladas mediante a formulação adotada como referência é apresentada no **capítulo 3**. Ainda neste capítulo, é realizado um estudo detalhado do processo de síntese no sentido de clarificar o efeito de várias variáveis operatórias nas características do produto final.

No **capítulo 4** é estudada a influência do tipo de amina adicionada à fase orgânica na formação da vesiculação e nas propriedades das MVPs obtidas (opacidade, tamanho de partícula e amarelecimento dos filmes secos de MVPs).

A etapa de cura é estudada no **capítulo 5**, onde são reportadas alterações importantes para a obtenção de MVPs com maior estabilidade e menor concentração de estireno residual (tratamento pós-cura, sistema iniciador, tempo e temperatura de cura).

No **capítulo 6** são apresentados e discutidos os resultados de caracterização das tintas aquosas brancas em que foram incorporadas algumas das MVPs produzidas ao longo do trabalho. Os testes utilizados para a caracterização das tintas são descritos no início do capítulo.

Finalmente, a Parte III inclui o **capítulo 7** onde estão sumariadas as principais conclusões desta tese. É também sugerido trabalho futuro para dar continuidade ao desenvolvimento da investigação do processo de síntese das MVPs e sua aplicação em tintas.

1.5 Referências

- [1] C.J. McDonald, M.J. Devon, Hollow latex particles: synthesis and applications, *Adv. Colloid Interface Sci.* 99 (2002) 181-213.
- [2] V.N. Pavlyuchenko, O.V. Sorochinskaya, S.S. Ivanchev et al., Hollow-particle latexes: preparation and properties, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem* 39 (2001) 1435-1449.
- [3] S. Schacht, Q. Huo, I. Voigt-Martin et al., Oil-water interface templating of mesoporous macroscale structures, *Science* 273 (1996) 768-771.
- [4] Z. Zhong, Y. Yin, B. Gates et al., Preparation of mesoscale hollow spheres of TiO_2 and SnO_2 by templating against crystalline arrays of polystyrene beads, *Advanced Materials* 12 (2000) 206-209.
- [5] X. Dong, X. Wu, H. Rong et al., Synthesis of cage-like polymer microspheres with hollow core/porous shell structures by self-assembly of latex particles at the emulsion droplet interface, *Chemistry of Materials* 17 (2005) 5891-5892.
- [6] I. Mussard, 25 years of hollow-sphere hiding technology, *Paint Coat. Ind.* 21 (2005) 96-100.
- [7] P.F. Dietz, Spacing for better effects, *Eur. Coat. J.* 7 (2003) 14-20.
- [8] U. Jeong, S. Im, P. Camargo et al., Microscale fish bowls: a new class of latex particles with hollow interiors and engineered porous structures in their surfaces, *Langmuir* 23 (2007) 10968-10975.
- [9] A. Kowalski, M. Vogel, R. Blankenship, Sequential heteropolymer dispersion and a particulate material obtainable therefrom, useful in coating compositions as a thickening and/or opacifying agent, US Patent, 1984.
- [10] T. Taniguchi, Manufacturing apparatus and method for fine hollow particles, US Patent, 1995.
- [11] M. Jain, S. Nadkarni, Preparation of carbonized polymer micro-balloons, US Patent: 4782097 1988.
- [12] S. Yang, H. Liu, Z. Zhang, Fabrication of novel multihollow superparamagnetic magnetite/polystyrene nanocomposite microspheres via water-in-oil-in-water double emulsions, *Langmuir* 24 (2008) 10395-10401.

- [13] J.W. Kim, Y.G. Joe, K.D. Suh, Poly(methyl methacrylate) hollow particles by water-in-oil-in-water emulsion polymerization, *Colloid Polym. Sci.* 277 (1999) 252-256.
- [14] B. Jiang, C. Gao, J. Shen, Polylactide hollow spheres fabricated by interfacial polymerization in an oil-in-water emulsion system, *Colloid Polym. Sci.* 284 (2006) 513-519.
- [15] Q. Sun, Y. Deng, In situ synthesis of temperature-sensitive hollow microspheres via interfacial polymerization, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 8274-8275.
- [16] G. Wang, H. Dou, K. Sun, Facile synthesis of hollow polymeric microparticles possessing various morphologies via seeded polymerization, *Colloid Polym. Sci.* 290 (2012) 1867-1877.
- [17] H. Kobayashi, E. Miyanaga, M. Okubo, Preparation of multihollow polymer particles by seeded emulsion polymerization using seed particles with incorporated nonionic emulsifier, *Langmuir* 23 (2007) 8703-8708.
- [18] V. Lapeyre, N. Renaudie, J.F. Dechezelles et al., Multiresponsive hybrid microgels and hollow capsules with a layered structure, *Langmuir* 25 (2009) 4659-4667.
- [19] C.I. Zoldesi, A. Imhof, Synthesis of monodisperse colloidal spheres, capsules, and microballoons by emulsion templating, *Advanced Materials* 17 (2005) 924-928.
- [20] T. Song, Q. Zhang, C. Lu et al., Structural design and preparation of high-performance QD-encoded polymer beads for suspension arrays, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 2169-2177.
- [21] D.J. Pochan, Z. Chen, H. Cui et al., Toroidal Triblock Copolymer Assemblies, *Science* 306 (2004) 94-97.
- [22] K. Gous, Continuous processing of vesiculated beads, MSc Thesis, University of Stellenbosch, 2003.
- [23] J.J. Crevecoeur, J.F. Coolegem, L. Nelissen et al., Water expandable polystyrene (WEPS): Part 3. Expansion behaviour, *Polymer* 40 (1999) 3697-3702.
- [24] C.J. Benning, *Plastic foams: the physics and chemistry of product performance and process technology*, vol. 1, Wiley-Interscience, 1969.

-
- [25] M. Okubo, H. Minami, Formation mechanism of micron-sized monodispersed polymer particles having a hollow structure, *Colloid Polym. Sci.* 275 (1997) 992-997.
- [26] Z. Feng, Z. Wang, C. Gao et al., Hollow microcapsules with a complex polyelectrolyte shell structure fabricated by polymerization of 4-vinylpyridine in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate) and silica particles, *Materials Letters* 61 (2007) 2560-2564.
- [27] S. Yun, G. Kim, C. Lee et al., Synthesis and control of the shell thickness of polyaniline and polypyrrole half hollow spheres using the polystyrene cores, *J. Nanomater.* 2012 (2012) 9.
- [28] Â. Dias, J. Fidalgo, J. Machado et al., Study of multivesiculated polyester particles synthesis by double emulsion process, *Euro. Polym. J.* 49 (2013) 664-674.
- [29] J. Gillan, R.W. Kershaw, Process of preparing vesiculated cross-linked polyester resin granules, Dulux Australia Limited, US Patent: 3822224, 1974.
- [30] R.H. Gunning, B.C. Henshaw, F.J. Lubbock, Process of making porous polyester granules, Dulux Australia Ltd, US Patent: 3879314, 1975.
- [31] R. Kershaw, F. Lubbock, L. Polgar, Vesiculated polymer granules, Dulux Australia Limited, US Patent: 3933579, 1976.
- [32] J.H. Geoffrey Willison, Bead polymerization process, Tioxide Group Limited, US Patent: 4363888, 1982.
- [33] M. Karickhoff, Vesiculated beads, The Sherwin-Williams Company, US Patent: 4489174, 1984.
- [34] L.D. Ferguson, P.C. Hayes, T.S. Macas, Vesiculated polymer granules, C-I-L Inc., US Patent: 4917765, 1990.
- [35] P.D. Jonathan Banford, Polymer granules and compositions containing them, Tioxide Group PLC, US Patent: 5055513, 1991.
- [36] P. Ritchie, A. Serelis, Vesiculated polyester granules, Orica Australia Pty Ltd, US Patent: 40557 A1, 2003.
- [37] J.F. Engelbrecht, D. De Wet-Roos, A.C. Smit et al., Vesiculated polymer particles, Barloworld Plascon S.A., US Patent: 10/529764, 2006.

- [38] Â. Dias, Síntese de partículas vesiculadas e sua incorporação em tintas, Tese de mestrado integrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2008.
- [39] G. Rokicki, H. Wodzicki, Waterborne unsaturated polyester resins, *Macromol. Mater. Eng.* 278 (2000) 17-22.
- [40] K. Goldsbrough, J. Hodge, Production of vesiculated polymer beads, Tioxide Group European Patent: 83188 A2, 1982.
- [41] A. Baidins, E.W. Gillow, Manufacture of vesiculated polymer granules, E. I. Du Pont De Nemours And Company, US Patent: 3979342 A, 1976.
- [42] N. Perrins, M. Kelly, Vesiculated polymer beads, Imperial Chemical Industries, US Patent: 5470887, 1995.
- [43] E.J. Hukkanen, R.D. Braatz, Identification of particle-particle interactions in suspension polymerization reactors, C. Proceedings, American Control Conference 8-10 June 2005, pp. 925-930.
- [44] B. Yang, K. Takahashi, M. Takeishi, Styrene drop size and size distribution in an aqueous solution of poly(vinyl alcohol), *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 2085-2090.
- [45] R. Olayo, E. Garci, Poly(vinyl alcohol) as a stabilizer in the suspension polymerization of styrene : the effect of the molecular weight, 67 (1998) 71-77.
- [46] P. Nesvadba, Radical Polymerization in Industry, in: *Encyclopedia of radicals in Chemistry, Biology and Materials*, John Wiley & Sons, 2012.
- [47] T.P. Davis, K. Matyjaszewski, *Handbook of radical polymerization*, John Wiley & Sons, 2002.
- [48] T.N. Myers, Free radical initiators, in: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [49] J. Terblanche, The development of vesiculated beads, MSc Thesis, University of Stellenbosch, 2003.
- [50] S.D. Razumovskii, S.S. Medvedev, Kinetics of the reaction between cumene hydroperoxide and triethylenetetramine in presence of iron salts in aqueous solutions, *Russ. Chem. B+*. 7 (1958) 944-951.

-
- [51] M. Malik, V. Choudhary, I.K. Varma, Current status of unsaturated polyester resins, *J. Macromol. Sci., Polym. Rev.* 40 (2000) 139-165.
- [52] H. Yang, L.J. Lee, Effects of resin chemistry on redox polymerization of unsaturated polyester resins, *J. Appl. Polym. Sci.* 84 (2002) 211-227.
- [53] Y. Yang, L. Suspene, Curing of unsaturated polyester resins: viscosity studies and simulations in pre-gel state, *Polym. Eng. Sci.* 31 (1991) 321-332.
- [54] O.C. Zaske, S.H. Goodman, Unsaturated polyester and vinyl ester resins, in: *Handbook of thermoset plastics* (2nd ed.), Noyes Publications, 1999, pp. 97-168.
- [55] O. Zaske, S. Goodman, Unsaturated polyester and vinyl ester resins, in: *Handbook of Thermoset Plastics* (2nd ed.), Noyes Publications, 1998.
- [56] C. Harper, *Handbook of plastics, elastomers, and composites*, 2nd ed., McGraw-Hill, 1992.
- [57] J.K. Fink, *Reactive polymers fundamentals and applications: a concise guide to industrial polymers*, 1st ed., William Andrew Publishing, 2006.
- [58] P. Penczek, P. Czub, J. Pielichowski, Unsaturated polyester resins: chemistry and technology, in: *Crosslinking in Materials Science* (1st ed.), Springer, 2005, pp. 1-95.
- [59] M. Ihsan, Applications of unsaturated polyester resins, *Russ J Appl Chem* 80 (2007) 1256-1269.
- [60] J. Silva, *Optimização das condições de produção de resinas de poliéster insaturado*, Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, IST - Universidade Técnica de Lisboa, 2008.
- [61] Y.S. Yang, J.P. Pascault, Modeling of unsaturated polyester prepolymer structures. I. Chain branches and overall chain end numbers, *J. Appl. Polym. Sci.* 64 (1997) 133-145.
- [62] A. Bodnar, M. Solymoss, I. Szmercsanyi, Method of preparation of unsaturated polyester resins from maleic acid/anhydride, *Nitrokemia Ipartelepke*, US Patent: 4902773, 1990.

- [63] E. Sanchez, C. Zavaglia, M. Felisberti, Unsaturated polyester resins: influence of the styrene concentration on the miscibility and mechanical properties, *Polymer* 41 (2000) 765-769.
- [64] X. Cao, Integrated analysis of low profile unsaturated polyester, MSc thesis, The Ohio State University, 2002.
- [65] J. Lehtonen, T. Salmi, K. Immonen et al., Kinetic model for the homogeneously catalyzed polyesterification of dicarboxylic acids with diols, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 3951-3963.
- [66] B. Cherian, E.T. Thachil, Synthesis of unsaturated polyester resin—effect of choice of reactants and their relative proportions, *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials* 53 (2004) 829-845.
- [67] J. Grobelny, A. Kotas, Compositional sequence distribution in unsaturated polyesters as revealed by ¹³C n.m.r. spectroscopy, *Polymer* 36 (1995) 1363-1374.
- [68] T. Matynia, M. Worzakowska, W. Tarnawski, Synthesis of unsaturated polyesters of increased solubility in styrene, *J. Appl. Polym. Sci.* 101 (2006) 3143-3150.
- [69] E.K. Gamstedt, M. Skrifvars, T.K. Jacobsen et al., Synthesis of unsaturated polyesters for improved interfacial strength in carbon fibre composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 33 (2002) 1239-1252.
- [70] L. Suspène, D. Fourquier, Y. Yang, Application of phase diagrams in the curing of unsaturated polyester resins with low-profile additives, *Polymer* 32 (1991) 1593-1604.
- [71] L. Ahjopalo, H. Österholm, H. Järvinen et al., Cyclic oligomers in saturated polyesters, *Polymer* 41 (2000) 8283-8290.
- [72] W. Geoffrey, H. John, Bead polymerization process, Tioxide Group, US Patent: 4363888, 1982.
- [73] M. Beresford, B. Willy, Polyester resin granules and process, US Patent: 4321332, 1982.
- [74] J.M. Simpson, Synthesis and characterization of unsaturated polyesters for use in multivesiculated particles, MSc Thesis, University of Stellenbosch, 2010.

-
- [75] S.A. Clarke, Modeling & optimisation of coarse multi-vesiculated particles, MSc Thesis, University of Stellenbosh, 2012.
- [76] J.L. Nogueira, Noções básicas de tintas e vernizes: volume I, Coleção ARCP, 2008.
- [77] J.W. Gooch, Encyclopedic Dictionary of Polymers, 2nd ed., Springer, 2010.
- [78] Duponttm, Titanium dioxide for coatings (technical information), disponível em www2.dupont.com, acesso em fevereiro de 2013.
- [79] J.C. Auger, V. Martinez, B. Stout, Theoretical study of the scattering efficiency of rutile titanium dioxide pigments as a function of their spatial dispersion, J. Coat. Technol. Res. 6 (2009) 89-97.
- [80] R. Brown, C. Carr, M. Taylor, Effect of pigment volume concentration and latex particle size on pigment distribution, Prog. Org. Coat. 30 (1997) 185-194.
- [81] L. Cutrone, Influence of fine-particle size extenders on the optical properties of latex paints, J. Coat. Technol. 58 (1986) 83-88.
- [82] S. Fitzwater, J.W. Hook Iii, Dependent scattering theory: a new approach to predicting scattering in paints, J. Coat. Technol. 57 (1985) 39-47.
- [83] M. Diebold, A Monte Carlo determination of the effectiveness of nanoparticles as spacers for optimizing TiO₂ opacity, J. Coat. Technol. Res. 8 (2011) 541-552.
- [84] P.F. Dietz, The effect of fine-particle-size extenders and entrapped air on TiO₂ in emulsion paints, Paint Coat. Ind. 9 (2003) 2-4.
- [85] P.E. Pierce, S. Babil, J. Blasko, Hiding power of microvoids in polymer coatings, Ind. Eng. Chem. Prod. R&D 13 (1974) 37-40.
- [86] W.D. Ross, Theoretical light-scattering power of TiO₂ microvoids, Ind. Eng. Chem. Prod. R&D 13 (1974) 45-49.
- [87] F.A. Wickert, D.C. Portfolio, S.J. Conway et al., High solids water-borne surface coating containing hollow particulates, Tremco Incorporated, US Patent: 6214450 B1, 2001.

- [88] Â. Dias, J. Machado, J. Moniz et al., Effect of added amines on the morphology of multivesiculated polyester particles, *Polym. Eng. Sci.* (2012) in press, DOI: 10.1002/pen.23407.

The image shows a grayscale, high-magnification view of a porous material. The structure is highly irregular and interconnected, forming a complex network of cells and channels. The cells are roughly circular or polygonal in shape, with varying sizes and wall thicknesses. The overall appearance is similar to a sponge or a biological tissue like bone or cartilage. The lighting creates highlights on the edges of the cells, giving a three-dimensional effect.

Parte II

Capítulo 2. Materiais, formulação e métodos de caracterização das MVPs

2.1 Materiais

O poliéster insaturado foi produzido pela Resiquímica (Mem Martins, Portugal) a partir da polimerização do anidrido maleico, anidrido ftálico e propilenoglicol (razão mássica 0,37:0,19:0,44) e foi recebido como uma solução de 70 % do polímero dissolvido em estireno. Após o trabalho prévio desenvolvido no âmbito da Tese de Mestrado Integrado da autora deste trabalho [1], o poliéster foi fornecido com um índice de acidez na gama 15-20 mg KOH/g, viscosidade de Brookfield (haste 2, 20 rpm, 25 °C) na gama 1000-2000 cP e tempo de gel de 40-50 min. Esta caracterização foi realizada pela empresa.

O estireno (puro), o poli(álcool vinílico) (PVA, Mowiol™ 47-88, Mw > 205000 g/mol, grau de hidrólise 88%), a hidroxietilcelulose (HEC, Cellosize™ QP300), o sulfato de ferro amoniacal, o hidroperóxido de cumeno (HPC, 80% em benzeno), o emulsionante

final (di-hexil sulfosuccinato de sódio, 80 % em água) e o biocida foram também fornecidos pela Resiquímica.

As aminas dietilenotriamina (DETA, 98 %), aminoetiletanolamina (AEEA, 99 %), a dietanolamina (DEA, 98 %), a trietanolamina (TEA, pura), a trietilamina (TeiA, 99 %) e a n-octilamina (n-OCT, 99 %) foram fornecidas pela Sigma-Aldrich. A pureza das aminas foi confirmada através de uma titulação com solução aquosa de ácido clorídrico. Em todo o trabalho foi utilizada água previamente destilada.

2.2 Formulação de referência

O processo de produção das MVPs adotado como referência neste trabalho encontra-se descrito na referência [2]. A dupla emulsão é preparada em uma etapa, o que torna o processo mais simples e rápido do que o processo alternativo em duas etapas (ver diferenças nas secções 1.2.1 e 1.2.2).

A produção das MVPs começa com a preparação da fase orgânica. Para isso, o poliéster é neutralizado com amina (DETA) com um agitador a baixa velocidade. Esta mistura é depois diluída em estireno para obter uma concentração final em polímero de 48 % (m/m). A fase orgânica resultante é gradualmente emulsionada (ao longo de 10 min) na fase aquosa que contém PVA (2,3 % m/m), HEC (0,43 % m/m) e a DETA (0,06 % m/m), que fará parte da etapa de cura. Esta adição é feita com uma ampola de 100 ml. A mistura é realizada à temperatura ambiente num reator de vidro encamisado (100 ml), sob agitação mecânica (600 rpm com agitador de hélice, diâmetro 40 mm).

Depois de adicionada toda a fase orgânica, a agitação é mantida durante 20 minutos. A dupla emulsão resultante é diluída com 15 ml água. É seguidamente iniciada a etapa de cura no mesmo reator, adicionando o hidroperóxido de cumeno e o sulfato de ferro amoniacal (previamente dissolvido em água). Esta etapa ocorre durante a noite, à temperatura ambiente e com o reator fechado. Para garantir a homogeneização da temperatura em todo o reator, durante esta etapa, implementou-se agitação (agitador de âncora, 250 rpm). No final do tempo de cura é adicionado o

emulsionante final e o biocida, sendo a dispersão homogeneizada. Na Tabela 2.1 são descritas as matérias-primas utilizadas em cada etapa do processo de síntese adotado neste trabalho.

Tabela 2.1 - Matérias-primas utilizadas para produção das MVPs, segundo o processo em uma etapa [2].

Fase Orgânica
Resina de poliéster
Dietilenotriamina
Estireno
Fase Aquosa
Poli(álcool vinílico)
Hidroxietil celulose
Dietilenotriamina
Água
Cura:
Sulfato de ferro amoniacal
Água
Hidroperóxido de cumeno
Acabamento
Emulsionante
Biocida

Ainda se salientar que, para o estudo do aumento da temperatura de cura descrito no capítulo 5, fez-se circular água aquecida na camisa externa do reator, bombeada de um banho termostático. Para evitar a evaporação de líquido reacional, usou-se um condensador com circulação de água refrigerada a 10 °C.

A formulação de referência descrita na literatura inclui 0,9 % m/m de dióxido de titânio, no sentido de favorecer a opacidade dos filmes quando ainda se encontram húmidos ou seja, antes da evaporação da água contida nas vesículas das MVPs. No entanto, foram realizados ensaios em que se confirmou que a adição do pigmento não afeta a opacidade e a brancura dos filmes após secagem, nem o tamanho de partícula ou o pH da dispersão aquosa. Desta forma, o TiO_2 foi excluído da formulação e por forma a manter a quantidade de MVPs produzidas em cada *batch*, a diferença foi compensada com a massa de água de diluição.

2.3 Métodos de caracterização das MVPs

2.3.1 Microscopia ótica

O tamanho e morfologia das gotículas de poliéster ao longo do tempo de dispersão foram analisados por microscopia ótica (microscópio invertido Olympus IX 51). A dupla emulsão final (antes da etapa de cura), as dispersões aquosas de MVPs e os respetivos filmes secos foram também analisadas por microscopia ótica.

No sentido de se obter uma boa individualização das gotículas, as amostras foram previamente diluídas em água.

2.3.2 Microscopia de refletância

Os filmes secos das MVPs com diferentes tempos de cura foram analisados por microscopia ótica de reflexão (microscópio Zeiss Axiophot, equipado com câmara Zeiss Axiocam ICc 3, com resolução espacial de 370 nm). As amostras recolhidas ao longo da etapa de cura foram aplicadas em 1 cm^2 da parte preta de uma carta de opacidade. Estes filmes foram secos num exsiccador sob vácuo, à temperatura ambiente.

2.3.3 Microscopia eletrônica de varrimento

A morfologia dos filmes secos de MVPs e a vesiculação interna foram analisadas por microscopia eletrônica de varrimento (SEM), com o equipamento FEI Quanta 400FEG ESEM / EDAX Genesis X4M.

Para serem preparadas as amostras, aplicaram-se filmes de MVPs em lâminas de vidro com 1 cm^2 . Estes foram secos durante 24 horas, à temperatura ambiente e depois fraturados em azoto líquido. A análise da zona fraturada permitiu observar a estrutura vesiculada das partículas.

Nos ensaios em que foram recolhidas amostras ao longo da etapa de cura, as dispersões aquosas foram aplicadas em 1 cm^2 da parte preta de uma carta de opacidade. Os filmes foram secos num exsiccador sob vácuo, à temperatura ambiente e analisada a morfologia superficial do filme.

Antes de serem analisadas, as amostras foram sujeitas a um revestimento de ouro/platina (K575X Sputter Coater, Quorum Technologies).

2.3.4 Determinação da opacidade

A opacidade consiste na capacidade de um filme obliterar o substrato onde está aplicado. Um método normalmente utilizado na indústria de tintas para avaliar esta propriedade é a determinação da razão de contraste (RC).

Aplicou-se um filme de MVPs, com uma espessura controlada ($100 \text{ }\mu\text{m}$), numa carta de opacidade (Leneta 2A), fixa numa mesa de vácuo. O filme cobre a parte preta e branca da carta como mostra a Figura 2.1.

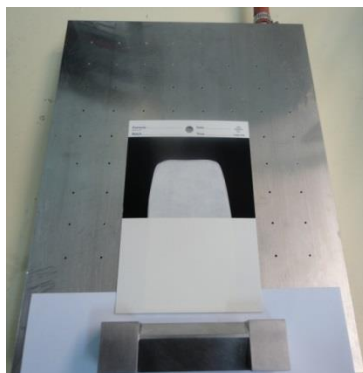


Figura 2.1 - Representação de um filme da dispersão de MVPs aplicado numa carta de opacidade, na mesa de vácuo.

O filme foi seco à temperatura ambiente, durante 24 h. Os índices de refletância das partes preta e branca, respetivamente, foram determinados com um espectrofotómetro GretagMacbeth Coloreye 3100, para os comprimentos de onda compreendidos entre 400 e 700 nm. O software do equipamento calcula a razão entre os dois valores de refletância, que corresponde ao valor de RC (expresso em percentagem). Desta forma, a um filme completamente opaco corresponde um RC de 100 % (i.e. mesmo valor de refletância nas duas partes da carta). Foram realizadas 3 leituras por carta sendo que, para cada amostra, foram aplicadas 3 cartas.

Uma vez que a existência de vesículas com ar nas partículas secas causa a difração da luz responsável pela opacidade do filme, a determinação da RC possibilitou também fazer uma avaliação qualitativa da vesiculação das MVPs produzidas.

2.3.5 Determinação do amarelecimento

O índice de amarelecimento (IA) das MVPs é uma propriedade importante, dada a sua aplicação como agente opacificante em formulações de tintas brancas.

Para a sua determinação, aplicou-se um filme com uma espessura de 200 μm , usando um aplicador manual, em cartas de opacidade (Leneta 2A), fixas numa mesa de vácuo. O filme foi deixado secar durante 24 horas, à temperatura ambiente. O índice

de amarelecimento (em percentagem) é dado pelo *software* de um espectrofotómetro GretagMacbeth Coloreye 3100, sendo a leitura apenas feita na parte branca da carta. Foram realizadas 3 leituras por carta e, para cada amostra, foram aplicadas 3 cartas.

O amarelecimento dos filmes poderá ser resultado do poliéster ou da presença de amina, na sua formulação. Os respetivos valores de absorvância foram determinados num espectrofotómetro Thermo Scientific Genesys 10UV, para o comprimento de onda de 400 nm (valor de absorção máxima para a tonalidade amarela).

2.3.6 Determinação da distribuição do tamanho médio de partícula

A distribuição do tamanho de partícula das dispersões aquosas de MVPs foi determinada por um sistema de difração laser, com uma tecnologia de análises multi-frequenciais associada (Polarization Intensity Differential Scattering), num equipamento Coulter (modelo LS230). A distribuição dos tamanhos de partícula (em volume) é dada pelo *software* do equipamento, com base na teoria de Mie. As amostras foram previamente diluídas e colocadas nos ultrassons durante 20 minutos, para evitar a medição do tamanho de aglomerados. A obscuração foi fixada em 45 %.

As amostras recolhidas antes da etapa de cura não foram sujeitas a ultrassons, havendo o cuidado de realizar a análise logo após serem retiradas do reator.

2.3.7 Determinação da viscosidade de Brookfield

A viscosidade das dispersões de MVPs foi determinada com um reómetro Brookfield LVDV-III Ultra, a 20 °C. A haste foi selecionada de acordo com o valor de torque medido pelo equipamento, que deverá estar próximo dos 50%. A velocidade de rotação a haste foi mantida (20 rpm). A esta velocidade, o valor máximo determinado pelo equipamento é 20000 cP. O valor dado pelo equipamento foi anotado após um tempo de estabilização (20 s).

A determinação da viscosidade da fase orgânica foi realizada a 20 °C, sempre com a mesma haste (LV-2), a 20 rpm e tempo de estabilização de 20 segundos.

2.3.8 Determinação da concentração de estireno residual

A concentração de estireno que não reagiu durante a etapa de cura das MVPs foi determinada por cromatografia gasosa (cromatógrafo HP 5890, series II), com um sistema de amostragem *head-space* (HP 7694) e um detetor de ionização de chama (*FID*), com as seguintes condições de trabalho: temperatura do injetor - 150 °C; temperatura do detetor - 200 °C; coluna capilar (SGE) com uma fase interna BP 21 (polar) e dimensões de 50 m (comprimento) x 0,22 mm (diâmetro interno) x 0,25 µm (espessura); razão de split inicial de 1:93; temperatura do forno - 90 °C; tempo de ciclo - 30 min; gás de arraste - hélio (caudal inicial = 1,43 mL/min; P = 33 psi); gases de combustão - ArK (P = 250 kPa) e hidrogénio (P = 130 kPa); gás auxiliar - azoto (P = 350 kPa).

Relativamente ao *head-space*, as condições foram: temperatura do forno - 70 °C; temperatura do *loop* - 80 °C; temperatura da linha de transferência - 150 °C; tempo de equilíbrio do vial - 30 min; tempo de injeção - 0,33 min; pressurização - 1,2 bar em 0,33 min.

Preparou-se rigorosamente uma solução de referência de 0,30 ml de isobutanol (99,5 %) em 1000 ml de água.

Num vial para *headspace*, colocou-se 0,5000 g de cada amostra de MVPs e 10 ml de solução de referência. Fechou-se o vial e colocou-se no agitador durante 10 minutos.

A base de dados do *software* já tinha uma curva de calibração para quantificação do estireno. A concentração de estireno livre em cada amostra analisada foram calculados pelo *software* em % (g de estireno/ g da amostra x 100) e depois convertidos para ppm.

De salientar que, logo após as amostras terem sido retiradas do reator foi adicionada 0,1 % de hidroquinona (g /g de estireno), previamente dissolvida em propilenoglicol e as amostras foram colocadas no frigorífico, com o objetivo de parar o consumo do estireno residual.

Microextração em fase sólida (SPME)

Esta técnica foi utilizada para extrair estireno livre das dispersões, durante o tratamento pós-cura (estudo realizado na secção 5.2). Para a extração foi utilizada uma fibra de sílica fundida, recoberta com uma fase estacionária constituída por um filme de carboxeno-polidimetilsiloxano com uma espessura de 75 μm (CAR/PDMS, Sigma-Aldrich). Esta fibra encontra-se protegida no interior de uma seringa que contém um êmbolo que permite expor e recolher a fibra quando esta se encontra em contato com a amostra ou no injetor do cromatógrafo. Antes de ser utilizada, a fibra foi condicionada no injetor à temperatura de 280 °C durante 30 minutos.

Foi apenas preparado um padrão de 20,00 mg de estireno em 100,00 ml de água e 5,00 ml de DMF. Para a análise das dispersões recolhidas ao longo do tratamento pós-cura, cada amostra foi previamente diluída (50,00 mg de amostra em 250,00 ml de água destilada e 5,00 ml de DMF).

Em ambos os casos, foram transferidos 10 ml da mistura para um frasco (*via*) com septo de PTFE/silicone na tampa. Fez-se passar a seringa para o interior do frasco através do septo e expôs-se a fibra, de modo a que esta ficasse a uma distância de 1 cm da superfície da amostra líquida. A mistura foi depois colocada sob agitação magnética à temperatura de 60 °C, durante 15 minutos. O estireno que entretanto passou ao estado gasoso foi adsorvido pela fibra, a qual foi depois colocada no injetor do cromatógrafo. Devido à elevada temperatura, o estireno foi dessorvido e detetado pelo equipamento.

Capítulo 3. Estudo da influência de parâmetros de processo

3.1 Introdução

A informação atualmente disponível sobre a síntese das MVPs encontra-se maioritariamente em patentes [2-10] e em algumas teses académicas [1,12,15]. Em ambos os casos, a interpretação dos processos físico-químicos envolvidos na formação e estabilização das emulsões W/O e O/W, que são a base do processo de síntese das MVPs, é bastante limitada. O efeito dos vários parâmetros envolvidos no processo sobre as propriedades e desempenho das MVPs produzidas também não está devidamente esclarecido.

Parte do conteúdo deste capítulo foi publicado em: Â. Dias, J. Fidalgo, J. Machado, J. Moniz, A.M. Mendes and F.D. Magalhães, Study of multivesiculated polyester particles synthesis by double emulsion process, Euro. Polym. J. 49 (2013) 664-674.

As fontes citadas atrás mencionam o estudo efetuado por Horie e co-autores em 1967 [41], sobre a estabilização de emulsões de água em soluções de poliéster/estireno, como base da interpretação do processo de vesiculação. A amina neutraliza os grupos carboxílicos do poliéster, formando sais que atuam como agentes emulsionantes, estabilizando as gotículas de água no interior da fase orgânica. Segundo esses autores, a quantidade de água emulsionada é favorecida pelo aumento da quantidade de amina e existe uma concentração mínima necessária para que ocorra a formação da emulsão W/O. No entanto, outros fatores afetam a estrutura das partículas vesiculadas e a estabilidade da dispersão final.

Neste capítulo, será apresentado um estudo de diferentes parâmetros de processo na síntese de MVPs, nomeadamente o tempo de dispersão da fase orgânica no meio aquoso, o papel da amina, concentração de poliéster e colóides protetores, o efeito da adição de um co-monomero e a concentração do emulsionante final. O produto obtido será caracterizado em termos de distribuição de tamanho de partícula (DTP), morfologia das vesículas e opacidade dos filmes secos (razão de contraste, RC). A influência da adição da amina será novamente abordada, com mais detalhe, no capítulo 4.

Neste capítulo, o objetivo é assim contribuir para uma melhor compreensão do processo de síntese das MVPs, ainda pouco aprofundado na literatura disponível.

Os resultados serão comparados com os valores obtidos para as MVPs produzidas mediante a formulação adotada como referência [2], a qual servirá também como base de discussão para os estudos apresentados nos capítulos subsequentes. De salientar que as condições de cura padrão (temperatura ambiente, durante a noite, sem agitação) apenas foram implementadas para os estudos da influência da adição de co-monomeros e concentração do emulsionante final. Para o estudo das restantes variáveis, a cura foi realizada a 70 °C, durante 2 horas, sob agitação a 500 RPM, em consequência da otimização das condições de cura entretanto realizada e que irá ser discutida no capítulo 5.

3.2 Caracterização da formulação de referência

Foi realizada uma caracterização exaustiva das MVPs produzidas em laboratório de acordo com a formulação de referência descrita na secção 2.2. Essa caracterização inclui imagens de microscopia ótica da emulsão antes e depois da etapa de cura, imagens de SEM dos filmes secos das MVPs, fraturados em azoto líquido, a distribuição de tamanhos de partícula, opacidade dos filmes secos, teor de sólidos, viscosidade de Brookfield e estabilidade (valores de sinerese e sedimento após 1 semana e após 1 mês em repouso à temperatura ambiente).

Antes da adição do sistema iniciador da reticulação, obtiveram-se imagens da dupla emulsão por microscopia ótica, que mostraram que as gotículas de poliéster estavam bem emulsionadas na fase aquosa, tinham tamanhos heterogêneos e que pareciam ter no seu interior gotículas de água estabilizadas (Figura 3.1a). Após promover a reação de cura, isto é, após a reticulação do poliéster com o estireno, obtiveram-se partículas ainda bem individualizadas e menos translúcidas (Figura 3.1b). Aplicando um filme dessa dispersão e deixando-o secar à temperatura ambiente, as partículas ficaram opacas (Figura 3.1c), devido à alteração do índice de refração das vesículas, agora com ar no seu interior.

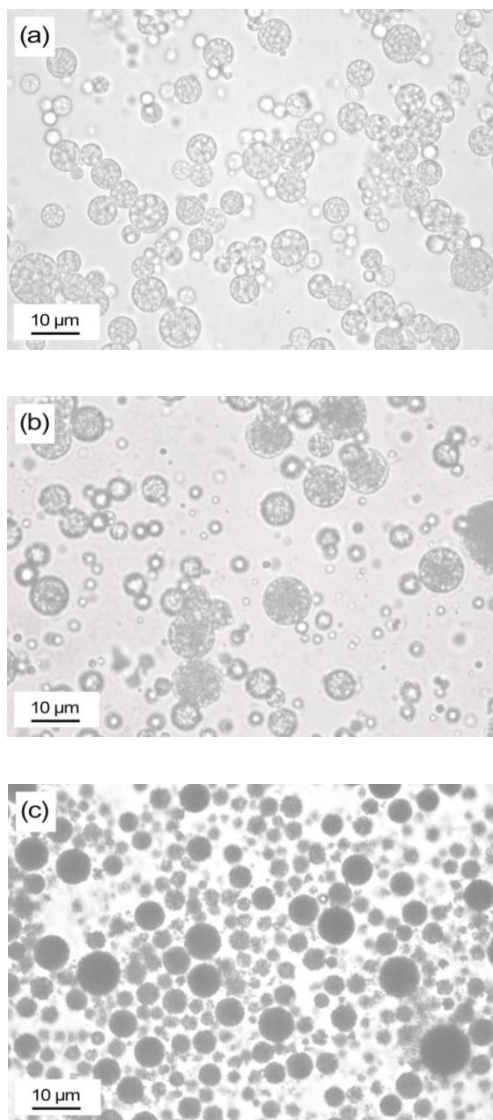


Figura 3.1 - Imagens obtidas por microscopia ótica (ampliação 1000x) de MVPs preparadas segundo a formulação de referência (secção 2.2): a. antes da cura: gotículas translúcidas de fase orgânica emulsionadas no meio aquoso; b. partículas de poliéster reticulado com estireno, pouco translúcidas, dispersas no meio aquoso; c. filme seco da dispersão curada, com partículas opacas bem individualizadas.

A Figura 3.2 mostra imagens de SEM de fraturas de filmes secos. Na imagem correspondente à maior ampliação (Figura 3.2a) foi possível verificar que no interior das partículas existe uma estrutura vesiculada uniforme, com alvéolos bem definidos, de tamanhos entre 0,15 e 1,2 μm e separados por paredes finas de poliéster. Existem pequenos poros à superfície das partículas que correspondem a colapsos da parede externa, que ocorreram, provavelmente, durante a secagem do filme. A menor ampliação (Figura 3.2b) permitiu observar que foram obtidas partículas de vários tamanhos, bem individualizadas.

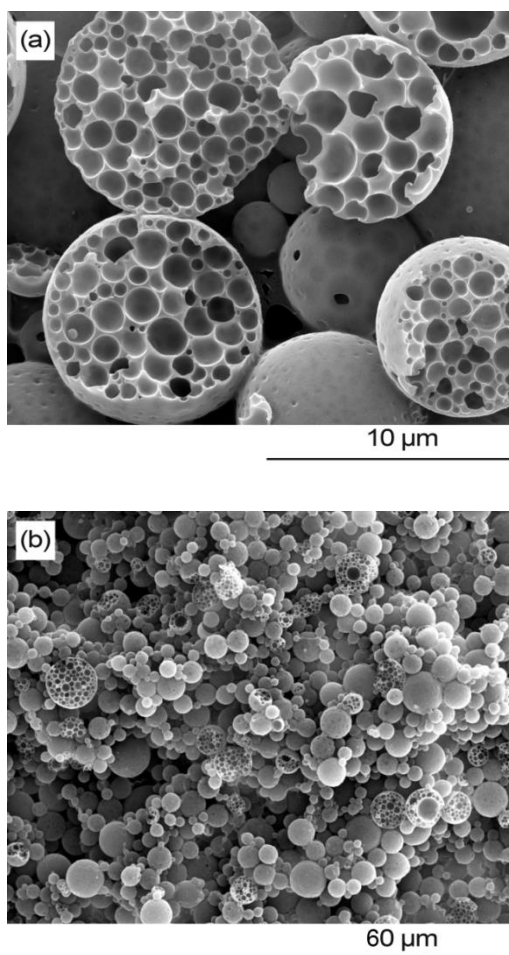


Figura 3.2 - Imagem de SEM de um filme seco de MVPs, fraturado em azoto líquido: a. ampliação 6000x; b. ampliação 12000x. As MVPs foram produzidas segundo a formulação de referência (secção 2.2).

A distribuição de tamanhos de partícula da dispersão é unimodal e encontra-se na Figura 3.3. Esta distribuição representa um tamanho médio de 6 μm . Para todos os ensaios baseados na formulação de referência foi obtido um tamanho médio na gama de 6-10 μm .

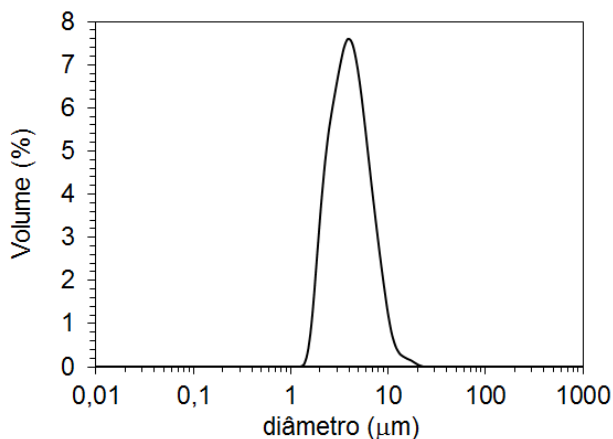


Figura 3.3 - Distribuição de tamanhos de partícula das MVPs, produzidas segundo a formulação de referência (secção 2.2).

A razão de contraste (RC) média dos filmes secos é de 89 %. As dispersões apresentam um teor em sólidos de 24 % (m/m) e uma viscosidade de Brookfield de 2000 cP, com tendência a aumentar para valores acima dos 20000 cP, após 1 semana em repouso, à temperatura ambiente. Após esse período as dispersões não apresentam sedimento, mas têm uma sinerese de 11 % (altura de sobrenadante límpido/ altura total da dispersão \times 100).

3.3 Tempo de dispersão

Segundo a formulação de referência (secção 2.2), após a adição total da fase orgânica à fase aquosa (que demora 10 minutos), a mistura fica em agitação durante 20 minutos. Este período é aqui designado de tempo de dispersão. No sentido de verificar a influência desse fator no tamanho das gotículas de fase orgânica, foram

recolhidas amostras após 0 minutos, 20 minutos, 1 hora e 5 horas de dispersão. A Figura 3.4 apresenta imagens de microscopia óptica obtidas com essas amostras.

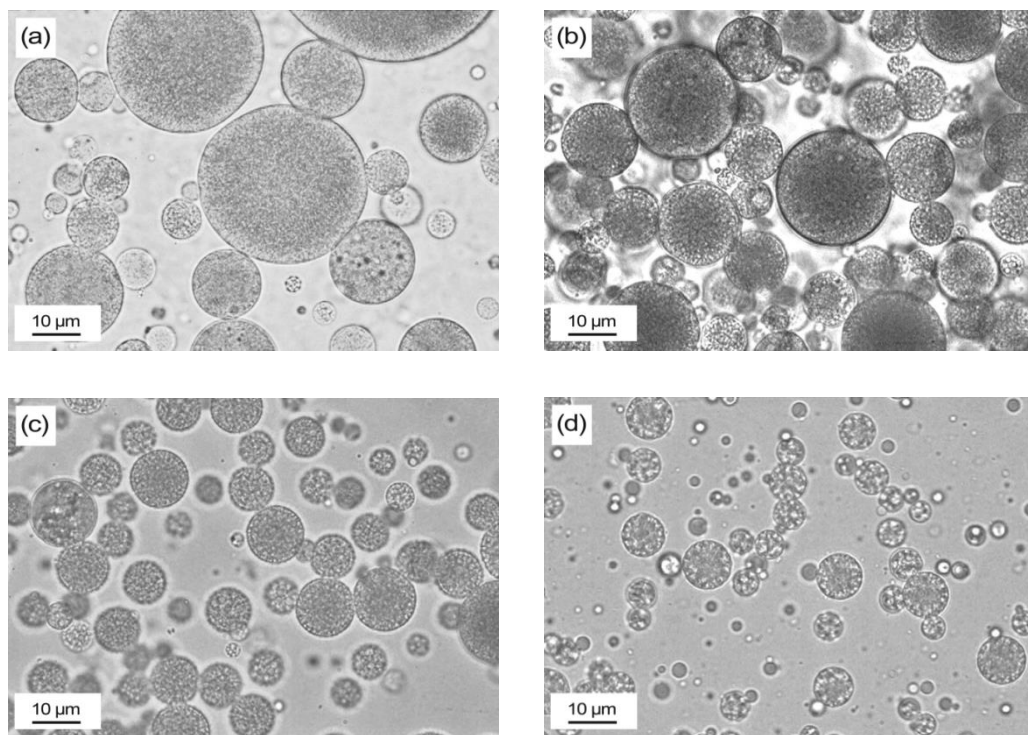


Figura 3.4 - Imagens obtidas por microscopia óptica (ampliação 1000x) de gotículas de poliéster, emulsionadas em meio aquoso, produzidas a diferentes tempos de dispersão: a. 0 min; b. 5 min; c. 20 min; d. 5 h. O tempo de dispersão de referência corresponde a 20 min.

Logo após a total adição da fase orgânica (Figura 3.4a), é visível uma grande variedade de tamanhos de gotículas de fase orgânica (desde cerca de 1 µm até mais de 10 µm). No entanto, à medida que o tempo de dispersão aumentou, o tamanho das gotículas diminuiu e estas tornaram-se mais homogêneas. A imagem que corresponde ao tempo de dispersão de 1 hora não é aqui representada dado ser qualitativamente semelhante à obtida para o tempo de dispersão de 20 minutos (Figura 3.4c). Foi interessante verificar que a morfologia interna das gotículas era visível nas imagens. Na Figura 3.4a, a existência de uma emulsão “água-em-óleo” é já evidente, indicando que o processo de difusão da água para o interior da fase orgânica foi suficientemente

rápido para permitir a formação de gotículas de água no seu interior logo no início da fase de dispersão.

As distribuições dos tamanhos das gotículas de poliéster no final dos diferentes tempos de dispersão encontram-se representadas na Figura 3.5.

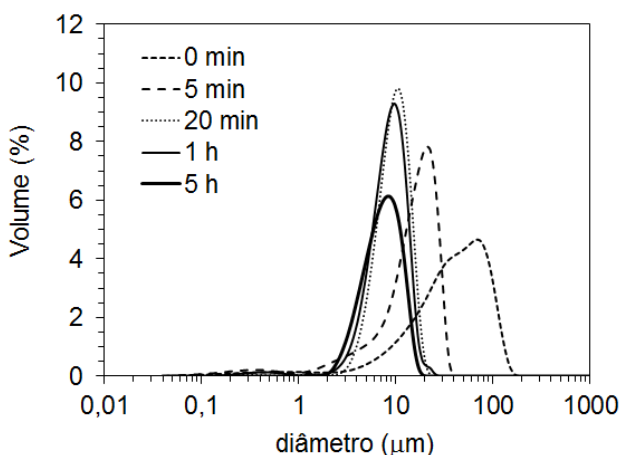


Figura 3.5 - Variação da distribuição dos tamanhos de gotícula de poliéster, com o tempo de dispersão. O tempo de dispersão de referência é 20 min.

Em concordância com os resultados de microscopia ótica, existe uma diminuição significativa no tamanho de gotícula durante os primeiros 5 minutos de agitação e uma evolução gradual para uma distribuição mais estreita, na gama entre os 2 μm e 12 μm, alcançada depois de 20 minutos de dispersão. Para tempos maiores, a distribuição não apresenta diferenças significativas. A primeira distribuição é a mais larga devido à presença de gotículas com diferentes idades no meio aquoso. De facto, as gotículas formadas no início da adição da fase orgânica foram sujeitas a tensões de corte durante mais tempo, ficando mais pequenas. À medida que a agitação mecânica prosseguiu, as gotículas de menor idade foram também cortadas, fazendo com que a distribuição de tamanhos ficasse sucessivamente mais estreita, até praticamente estabilizar.

As amostras recolhidas ao fim dos tempos de dispersão em estudo foram curadas, para se obterem suspensões de partículas sólidas em meio aquoso. Na Tabela 3.1

encontram-se os resultados de TMP, viscosidade de Brookfield e RC dos filmes secos dessas amostras de MVPs curadas.

Tabela 3.1 - Influência do tempo de dispersão no tamanho médio de partícula (TMP, μm), viscosidade de Brookfield (cP) a 20°C, razão de contraste (RC, %) das MVPs curadas.

tempo de dispersão	TMP (μm)	viscosidade de Brookfield (cP)	RC (%)
0 min	48,4	a)	b)
5 min	16,4	3730	86
20 min	10,2	1580	89
1 h	7,2	535	81
5 h	6,2	137	49

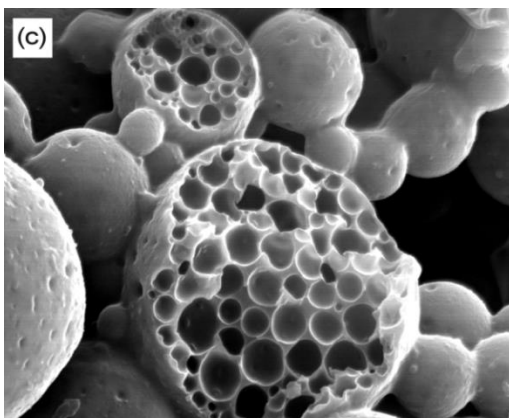
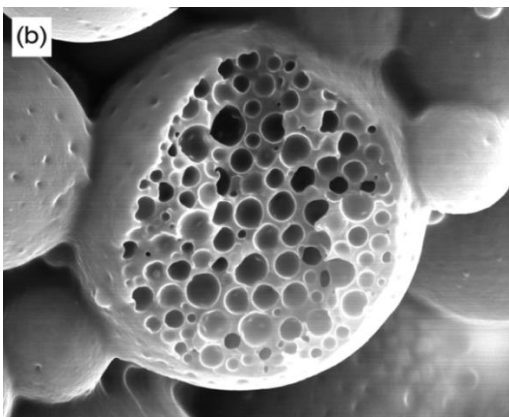
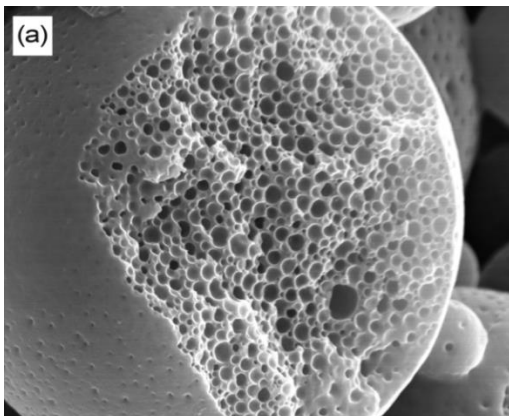
a) Houve separação de fases após a etapa de cura.

b) Não se formou um filme homogêneo, não sendo possível a medição da razão de contraste.

Foram obtidas imagens SEM dos correspondentes filmes secos, fraturados em azoto líquido (Figura 3.6).

Segundo a Tabela 3.1, o melhor resultado de opacidade (RC = 89 %) foi obtido para o tempo de dispersão de 20 minutos. Um valor próximo foi obtido ao fim de 5 minutos de dispersão, o que indica que haveria já uma boa vesiculação interna, como é confirmado pela Figura 3.6a. No entanto, a opacidade diminuiu quando implementado um tempo de dispersão de 1 hora e atingiu um valor muito baixo (RC = 49 %) quando a emulsão foi agitada durante 5 horas. Para este tempo de dispersão observaram-se algumas partículas monovesiculadas, como se pode verificar na Figura 3.6d, o que significa que as gotículas “água-em-óleo” iniciais terão coalescido e eventualmente formado uma única gotícula. Este facto era já evidenciado nas imagens de microscopia óptica nas quais se notava uma diminuição da vesiculação interna nas

gotículas de poliéster sujeitas a 5 horas de dispersão (Figura 3.4d). A gradual diminuição da vesiculação traduziu-se assim numa redução da opacidade dos filmes secos.



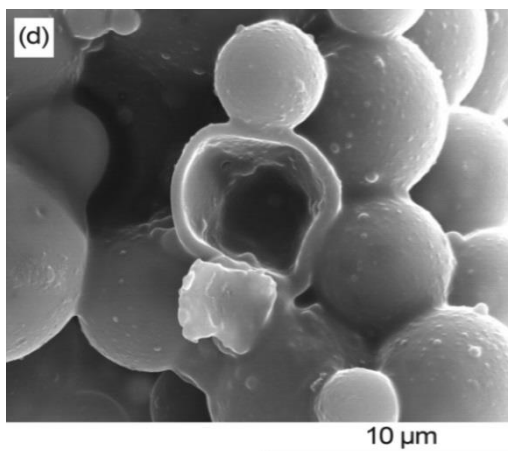


Figura 3.6 - Imagens SEM de filmes secos de MVPs, fraturados em azoto líquido (ampliação 6000x). As MVPs foram produzidas a diferentes tempos de dispersão: a. 5 min; b. 20 min; c. 1h; d. 5h.

O tamanho médio de vesícula foi determinado com base em imagens de SEM de MVPs produzidas com tempos de dispersão até 1 hora. Os resultados encontram-se na Figura 3.7.

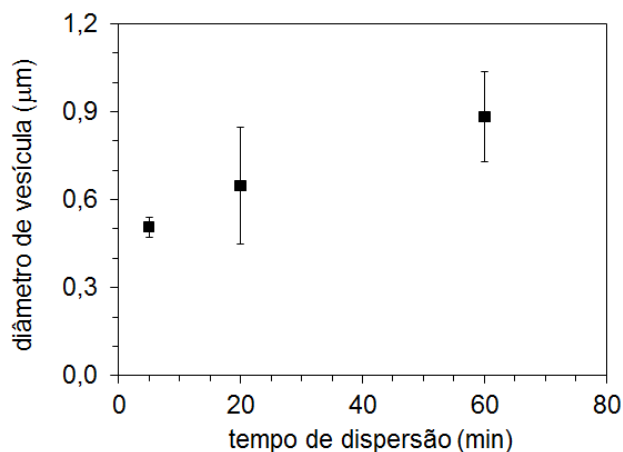


Figura 3.7 - Influência do tempo de dispersão no tamanho médio de vesícula das MVPs. As barras de erros representam o desvio padrão, calculado com base em, pelo menos, 100 medições.

Apesar da dispersão de valores, parece haver uma tendência para o aumento do tamanho de vesícula à medida que o tempo de dispersão aumenta, provavelmente devido ao processo de coalescência gradual mencionado atrás.

A diminuição da viscosidade das dispersões de MVPs com o aumento do tempo de dispersão não era uma tendência esperada, uma vez que partículas pequenas estão associadas a uma maior área interfacial e, deste modo, a maior viscosidade. Este comportamento poderá estar relacionado com a diminuição da concentração dos colóides protetores dissolvidos na fase contínua, como consequência de uma maior adsorção na superfície das gotículas de fase orgânica.

3.4 Presença de amina

Um componente chave na síntese das MVPs é a amina (dietilenotriamina, DETA) que é adicionada à fase orgânica. No sentido de compreender melhor o seu papel durante a formação da dupla emulsão, foi realizado um ensaio sem a adição de amina. As Figura 3.8a e Figura 3.8b representam imagens de microscopia ótica da fase orgânica emulsionada no meio aquoso, com e sem a adição da amina, respetivamente.

Adicionando a amina na quantidade de referência, obtiveram-se gotículas de poliéster com os tamanhos esperados e com vesículas no seu interior (Figura 3.8a). No entanto, formulando MVPs sem amina, não só a vesiculação diminuiu significativamente, como também foram obtidas gotículas de poliéster significativamente maiores (Figura 3.8b). Além disso, houve completa separação de fases, logo após se ter parado a agitação, o que indica a grande instabilidade da emulsão O/W, apesar da presença de PVA na fase aquosa. Observou-se assim que a amina desempenha dois papéis fundamentais na formação da dupla emulsão. Por um lado, os pares iónicos ácido-base (hidrofílicos) formados pela neutralização dos grupos carboxílicos terminais do poliéster com os grupos amino da DETA são responsáveis pela absorção e estabilização de água na fase orgânica, originando a emulsão W/O que dará origem à vesiculação. Por outro lado, a amina tem um papel essencial na estabilização das gotículas de fase orgânica no meio aquoso (emulsão O/W). Para a interpretação deste mecanismo, pode-se considerar que uma fração dos

grupos carboxilo neutralizados encontra-se posicionada na superfície externa das gotículas orgânicas, favorecendo a formação de uma densa camada de solvatação, proporcionando um mecanismo de repulsão eletrostática.

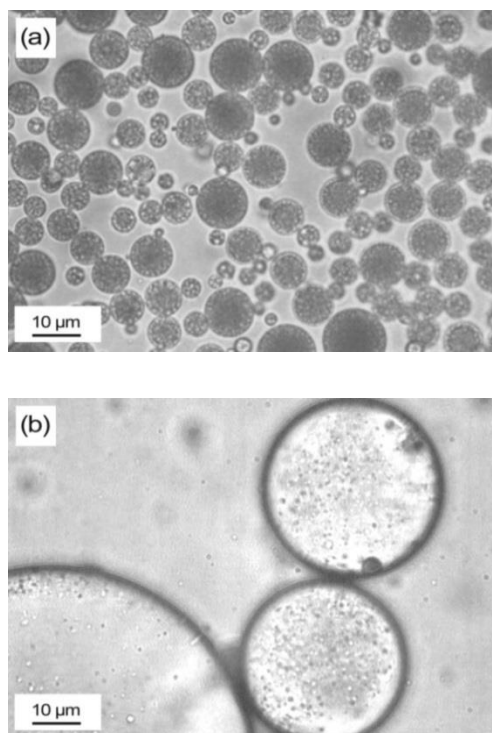


Figura 3.8 - Microscopia óptica de emulsões de fase orgânica em meio aquoso (ampliação 1000x) produzidas com: a. 1 % (m/m) de DETA; b. Sem amina.

Este mecanismo de estabilização óleo-em-água é semelhante ao que ocorre nas dispersões aquosas de poliuretano (PUDs), que possuem um sistema emulsificante interno proporcionado por grupos carboxilo neutralizados por uma amina [14].

A presença de algumas vesículas na Figura 3.8b, em que não foi adicionada a amina, pode ser justificada pela adição de uma pequena quantidade de DETA à fase aquosa, que faz parte do sistema redox usado na fase de cura.

O efeito do tipo e concentração de amina nas propriedades das MVPs será discutido em detalhe no capítulo 4.

3.5 Concentração de poliéster

Foram testadas diferentes concentrações de poliéster na fase orgânica, numa gama entre 30 % (m/m) e 57 % (m/m), fazendo variar a quantidade de estireno adicionado à solução de poliéster. As percentagens mássicas referem-se a gramas de poliéster/gramas de fase orgânica $\times 100$. A quantidade total de fase orgânica dispersa no meio aquoso foi mantida, para garantir o mesmo teor em sólidos final (24 %). A concentração de poliéster na formulação de referência é de 48 % (m/m). O grau de neutralização (n) foi também mantido e corresponde ao valor de referência ($n = 1.2$).

Para facilitar a discussão, os resultados foram agrupados em duas gamas de concentração, abaixo e acima dos 40 % (m/m). A distribuição de tamanhos das gotículas de poliéster para os ensaios em que foram utilizadas as maiores concentrações de poliéster encontra-se na Figura 3.9.

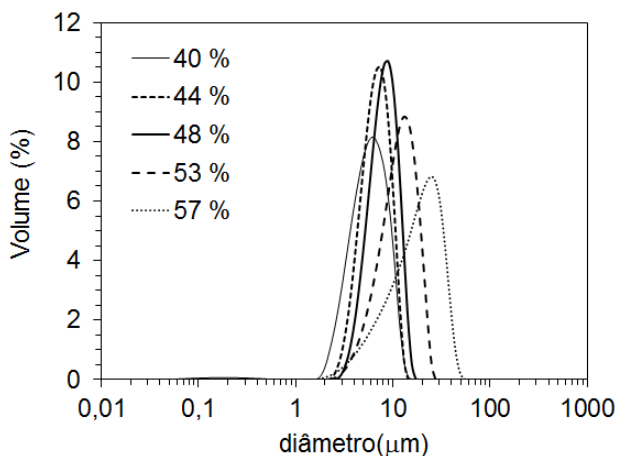


Figura 3.9 - Influência da concentração de poliéster (g de poliéster/g de fase orgânica $\times 100$) no tamanho médio de partícula (μm) das MVPs. O valor de referência corresponde a 48 % (m/m).

O aumento da concentração de poliéster na fase orgânica entre 40 e 57 % (m/m) conduziu ao aumento do tamanho médio de gotícula de 6 μm para 20 μm , facto que poderá estar associado ao aumento da viscosidade da fase orgânica, conforme ilustrado na Figura 3.10. Na gama de concentrações em estudo, a viscosidade

aumenta cerca de sete vezes. A maior viscosidade da fase dispersa dificulta o corte da mesma, obtendo-se gotículas maiores.

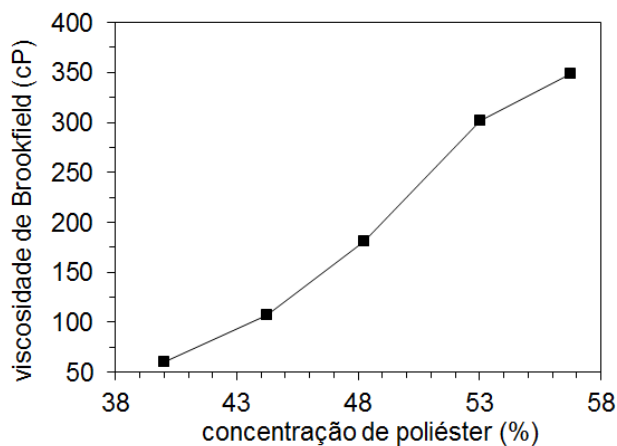


Figura 3.10 - Influência da concentração de poliéster (g de poliéster/g de fase orgânica $\times 100$) na viscosidade de Brookfield (em cP) da fase orgânica, determinada a 20 °C.

A influência da concentração de poliéster na opacidade dos filmes de MVPs e a sua relação com o tamanho médio de partícula está representada na Figura 3.11. Os valores de opacidade são apresentados como a razão entre o valor lido (RC) e o valor de opacidade das MVPs produzidas segundo a formulação de referência (RCref), caracterizadas na secção 3.2.

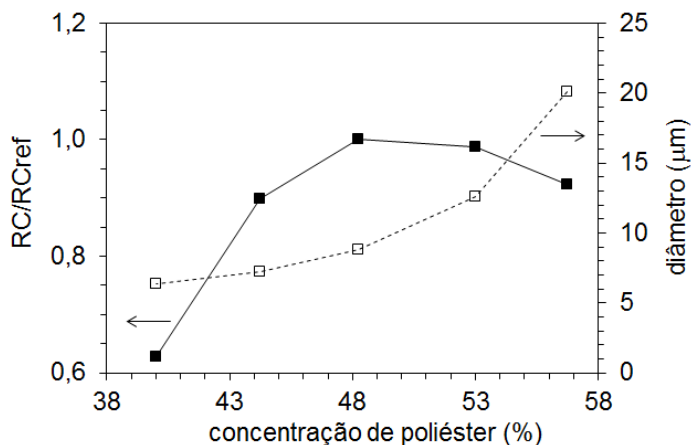


Figura 3.11 - Influência da concentração de poliéster na opacidade dos filmes secos (g de poliéster/g de fase orgânica × 100) e tamanho médio de partícula (µm) das MVPs. A concentração de referência corresponde a 48 % (m/m).

Inicialmente a RC aumentou rapidamente, até atingir um máximo que corresponde à concentração de poliéster de referência (48 % m/m). Este comportamento é justificado pelo aumento da vesiculação, associada ao aumento da concentração dos pares ácido-base nas gotículas de fase orgânica. Acima deste valor, verificou-se uma ligeira diminuição da RC, que poderá estar relacionada com o facto de o aumento do tamanho de partícula ter-se tornado, nesta fase, um fator determinante. De facto, conforme será discutido na secção 3.4, a opacidade dos filmes de MVPs parece ser favorecida por tamanhos de partícula mais pequenos. Para suportar esta interpretação, na Figura 3.12 são apresentadas as imagens de SEM para as concentrações 40 % (m/m) e 57 % (m/m).

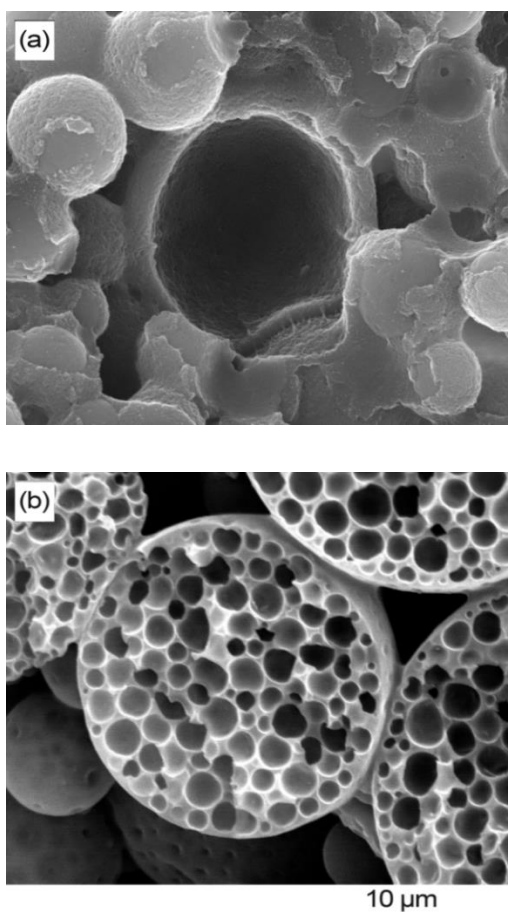


Figura 3.12 – Imagens de SEM de filmes secos de MVPs, fraturados em azoto líquido (ampliação 6000x), produzidas com uma concentração de poliéster (g de poliéster/g de fase orgânica $\times 100$): a. 40 %; b. 57 %.

A baixa opacidade para concentrações baixas é suportada pela ausência de vesiculação interna, como ilustrado na Figura 3.12a. Até ao valor de referência, o aumento de opacidade foi acompanhado pelo aumento da vesiculação. Para uma concentração de poliéster de 57 % (m/m) a vesiculação interna é semelhante à das MVPs de referência (Figura 3.12b).

Para concentrações de poliéster abaixo dos 40 % (m/m) foi obtido um conjunto de valores distintos dos anteriormente discutidos. Apesar da baixa viscosidade da fase orgânica (< 50 cP), as distribuições de tamanho de partícula deslocaram-se para

diâmetros superiores e as bandas tornaram-se significativamente mais largas à medida que a concentração de poliéster diminuiu.

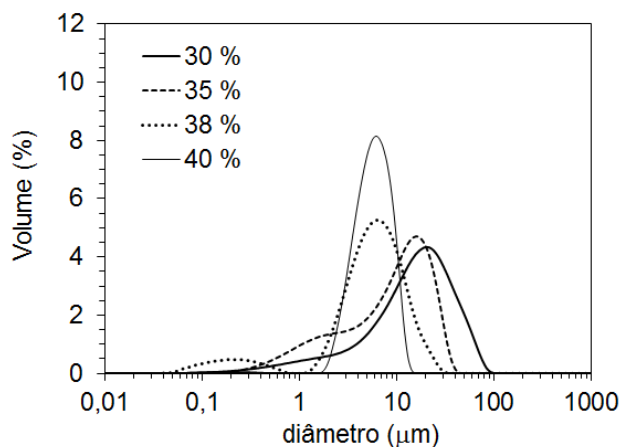


Figura 3.13 - Influência da baixa concentração de poliéster na fase orgânica (g de poliéster/g de fase orgânica × 100) no tamanho médio de partícula (μm).

Quando foram produzidas MVPs com concentrações de poliéster abaixo de 40 % (m/m), os respetivos filmes secos eram heterogêneos, com áreas em que se notavam aglomerados e, por isso, com espessura não uniforme. Por este motivo, não foi possível determinar a razão de contraste. Para a concentração mais baixa de poliéster que foi testada (30 % m/m), a dispersão já curada tinha o aspeto de uma massa viscosa, sendo impossível a aplicação de um filme numa carta de opacidade. A Figura 3.14 mostra uma imagem de SEM de um filme fraturado, obtido para uma concentração de poliéster de 38 % (m/m). As partículas não se encontram bem individualizadas e estão rodeadas por uma massa coalescida. As poucas vesículas que se formaram encontram-se rodeadas por uma camada espessa de polímero enrijecido.

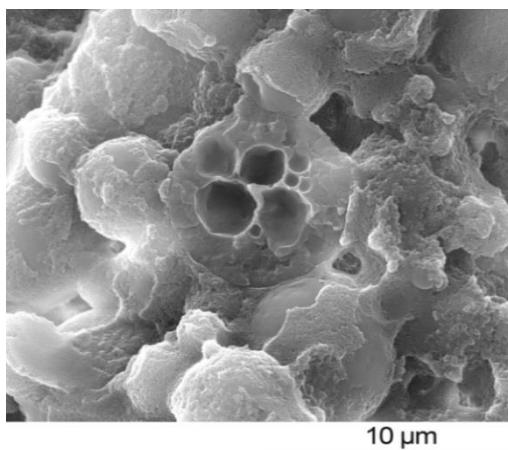


Figura 3.14 - Imagem de SEM de filmes secos de MVPs, fraturados em azoto líquido (ampliação 6000x), produzidas com uma concentração de poliéster de 38 % (g de poliéster/g de fase orgânica \times 100).

Estes resultados mostram que a estabilidade da fase orgânica dispersa foi comprometida pela redução da concentração de poliéster para lá de um valor crítico. Por outras palavras, se a quantidade de grupos carboxilo neutralizados, que se encontram na superfície externa das gotículas orgânicas, estiver abaixo de um valor mínimo, a estabilização da fase dispersa é prejudicada. Estes resultados confirmaram assim a importância dos pares hidrofílicos amina-poliéster na estabilização global da dupla emulsão (água-em-óleo e óleo-em-água).

3.6 Concentração de colóides protetores

Os colóides protetores utilizados na formulação de referência são o PVA e HEC, numa concentração de 2,3 % (m/m) e 0,43 % (m/m), respetivamente. As percentagens mássicas referem-se a gramas de colóide/ gramas de fase aquosa \times 100. Neste estudo, fez-se variar a concentração dos dois colóides separadamente.

Começando pelo PVA, as concentrações testadas foram 1,6 %, 2,1 %, 2,3 %, 2,5 %, 3,0 % e 3,5 % (gramas de PVA/ gramas de fase aquosa \times 100), o que corresponde a -30 %, -10 %, +10 % e +50 % em relação à concentração de referência. Em todos os

casos, as dispersões de MVPs produzidas encontravam-se na mesma gama de viscosidades e apresentavam uma estabilidade semelhante (sinerese baixa e sem sedimento, depois de 1 mês em repouso, à temperatura ambiente).

A Figura 3.15 representa as distribuições de tamanho de gotículas de poliéster, dispersas no meio aquoso, recolhidas antes de se ter iniciado o processo de cura. Não estão aqui apresentados os resultados referentes às concentrações de 2,1 % e 2,5 %, dado que as distribuições se sobrepõem à de referência (2,3 %).

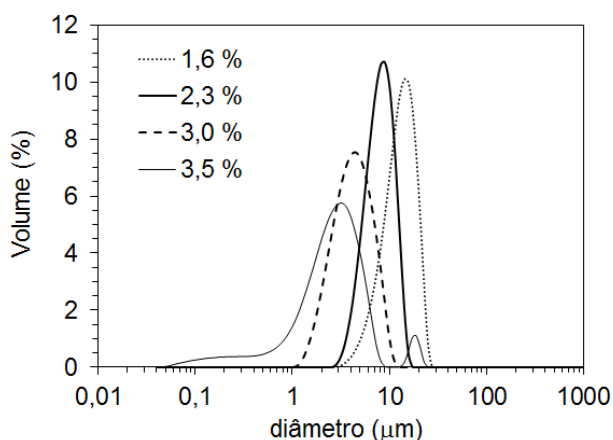


Figura 3.15 - Influência da concentração de PVA (g de PVA/g de fase aquosa x 100) na distribuição de tamanho das gotículas de poliéster. A concentração de PVA de referência corresponde a 2,3 % (m/m).

Como era esperado, quanto maior a concentração de PVA no meio aquoso, mais pequenas as gotículas de poliéster obtidas, o que comprova o papel deste coloide na sua estabilização. Para a maior concentração testada, 3,5 % (m/m), surgiu uma nova banda referente a gotículas com um tamanho médio de cerca de 20 μm que corresponde, provavelmente, a aglomerados.

A influência da concentração de PVA na opacidade das MVPs e tamanho médio de partícula é apresentada na Figura 3.16.

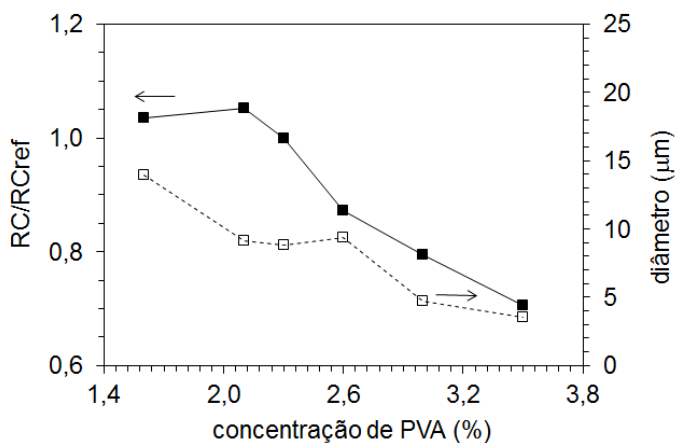


Figura 3.16 - Influência da concentração de PVA na opacidade dos filmes secos (g de PVA/g de fase aquosa \times 100) e tamanho médio de partícula (μm) das MVPs. A concentração de referência corresponde a 2,3 % (m/m).

A partir de uma concentração de PVA no meio aquoso de cerca de 2,1 % (m/m), a opacidade começou a diminuir significativamente, mesmo que acompanhada pela diminuição do tamanho de partícula. Este resultado não era esperado uma vez que, por um lado, partículas mais pequenas deveriam favorecer a opacidade e, por outro, o tipo de vesiculação não deveria ser diretamente afetado pela quantidade de PVA dissolvido na fase contínua. A Figura 3.17 mostra imagens de SEM de MVPs fraturadas, produzidas com as concentrações de PVA de 1,6 % (m/m) e 3,5 % (m/m), respetivamente. Estas correspondem respetivamente, à menor e maior concentrações de PVA testadas.

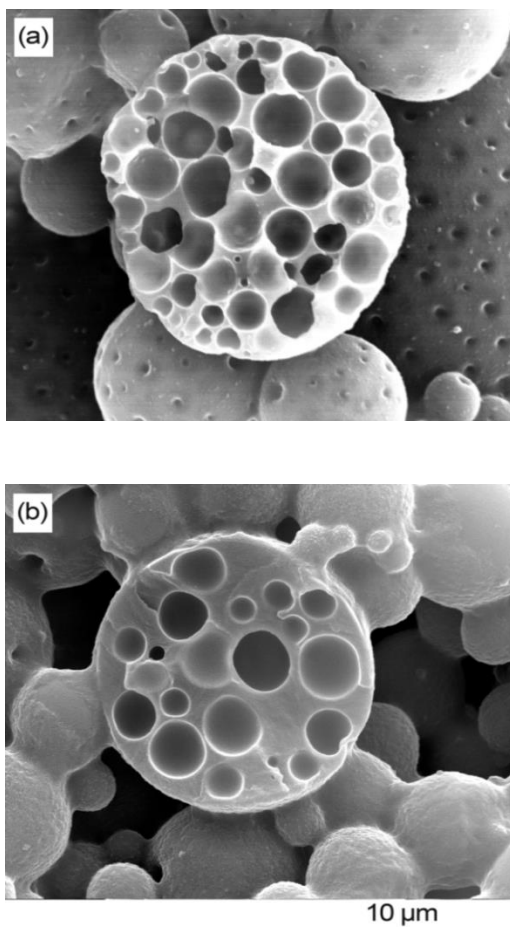


Figura 3.17 - Imagens de SEM de filmes secos de MVPs, fraturados em azoto líquido (ampliação x6000), produzidas com diferentes concentrações de PVA (g de PVA/g de fase aquosa \times 100): a. 1,6 %; b. 3,5 %.

Para a menor concentração de PVA (Figura 3.17a), as partículas ficaram uniformemente vesiculadas. No entanto, o mesmo não aconteceu para a maior concentração (Figura 3.17b), em que se vê um exemplo de uma partícula com um reduzido número de vesículas e regiões densas de polímero enrijecido. Esta má vesiculação justifica a diminuição da razão de contraste com o aumento da concentração de PVA. Além disso, foi interessante verificar na Figura 3.17a a superfície externa da partícula parece ser porosa, com poros de tamanho inferiores a um micron, que se poderão ter formado devido ao colapso das paredes finas das

vesículas mais exteriores. Aliás, esta característica é comum a todas as MVPs já descritas. No entanto, na Figura 3.17b é bastante nítido que a superfície das partículas não é porosa devido à existência de um filme compacto de PVA que está a envolvê-las. Colocou-se assim a hipótese de que o aumento da concentração de PVA no meio aquoso origina uma camada de PVA adsorvido à superfície das gotículas de poliéster que dificulta a difusão de água para o interior da fase orgânica, retardando, por isso, o processo de vesiculação. Assim, quando se dá início ao processo de cura, as gotículas de poliéster ainda não se encontram bem vesiculadas.

As concentrações de HEC testadas foram 0,30 %, 0,39 %, 0,43 %, 0,47 % e 0,56 % (gramas de HEC/ gramas de fase aquosa \times 100), o que corresponde a -30 %, -10 %, +10 % e +30 % em relação à concentração de referência. A viscosidade e estabilidade das dispersões finais não se alteraram significativamente em todas as produções. A distribuição dos tamanhos de gotícula é apresentada na Figura 3.18. As distribuições referentes às concentrações de 0,39 e 0,47 % (m/m) não estão representados uma vez que se sobrepõem à de 0,43 % (concentração de HEC na formulação de referência).

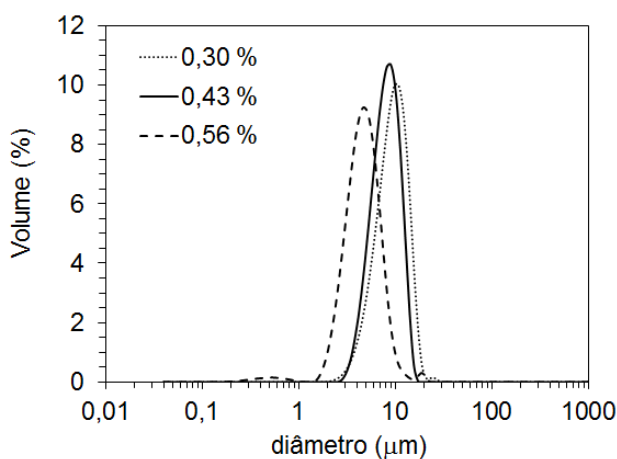


Figura 3.18 - Influência da concentração de HEC (g de HEC/ g de fase aquosa \times 100) na distribuição de tamanho das gotículas de poliéster. A concentração de HEC de referência corresponde a 0,43 % (m/m).

O maior desvio em relação à distribuição de referência verificou-se para a concentração de HEC de 0,56 % (m/m), obtendo-se gotículas de poliéster dispersas na fase aquosa significativamente mais pequenas.

A Figura 3.19 mostra que a concentração de HEC não tem uma influência tão significativa como a concentração do PVA na opacidade e tamanho médio de partícula das MVPs.

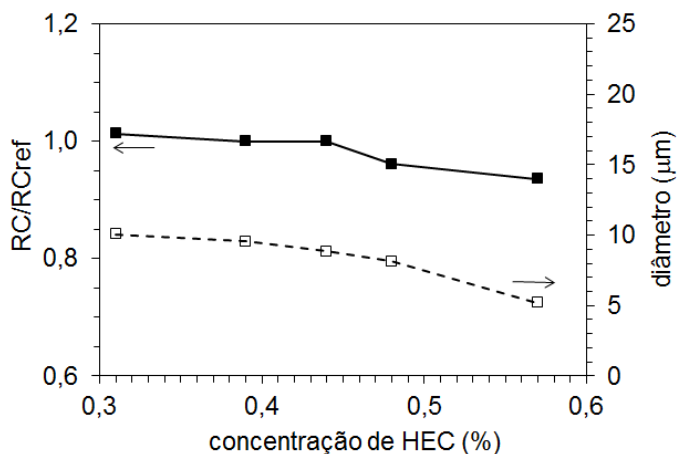


Figura 3.19 - Influência da concentração de HEC (g de HEC/ de fase aquosa × 100) na opacidade dos filmes secos (%) e tamanho médio de partícula (μm) das MVPs. A concentração de referência corresponde a 0,43 % (m/m).

A razão de contraste não variou significativamente, exceto para as concentrações de HEC mais elevadas, observando-se uma ligeira diminuição. Na Figura 3.20 são apresentadas imagens de SEM das MVPs produzidas com as concentrações de HEC 0,30 % (m/m) e 0,56 % (m/m), que correspondem, respetivamente, à menor e maior concentração de HEC testadas.

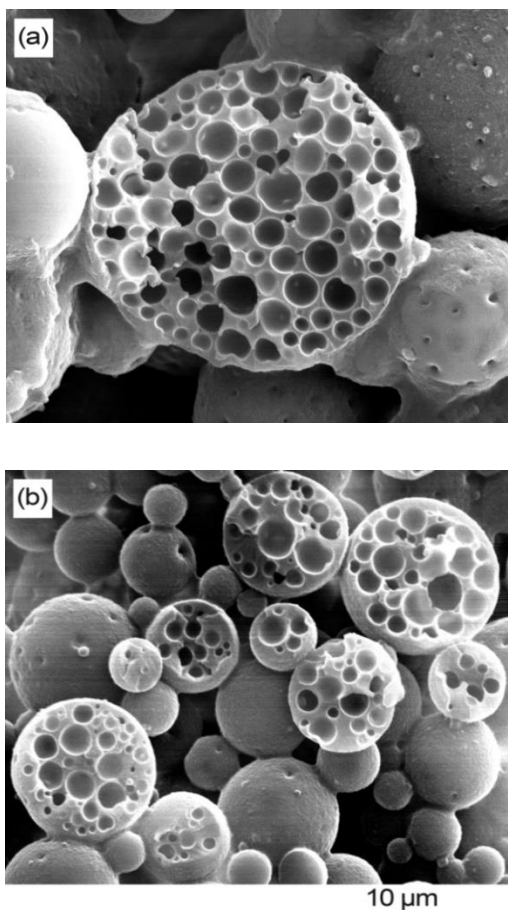


Figura 3.20 - Imagens SEM de filmes secos de MVPs, fraturados em azoto líquido (ampliação $\times 6000$), produzidas com diferentes concentrações de HEC (g de HEC/g de fase aquosa $\times 100$): a. 0.30 %; b. 0.56 %.

As MVPs produzidas com uma concentração de HEC de 0,30 % (m/m) (Figura 3.20a) apresentam uma morfologia interna semelhante à das MVPs de referência, caracterizadas na secção 3.2. No entanto, para a concentração mais elevada (0,56 % m/m), na Figura 3.20b, existem algumas partículas em que são visíveis algumas zonas de polímero pouco vesiculadas, o que justifica a menor opacidade. Tal como aconteceu no caso do PVA, discutido anteriormente, não era esperado que o HEC interferisse diretamente no processo de vesiculação. No entanto, o aumento de quantidade de HEC adsorvido à superfície da gotícula de fase orgânica pode também

dificultar a difusão de água para o seu interior e, conseqüentemente, reduzir o número de vesículas obtidas no início do processo de cura.

3.7 Adição de co-monomeros

Uma das patentes sobre produção de MVPs [2] refere que a adição de co-monomeros com longas cadeias alifáticas na formulação permite o aumento de tamanho de partícula. No entanto, se o co-monomero for disperso juntamente com a fase orgânica, o aumento de viscosidade desta fase provocará um aumento excessivo do tamanho de partícula, desadequado para aplicação das MVPs como opacificantes.

Foi testada a adição de 5 % (g/g de estireno) de laurilmetacrilato (LMA), metilmetacrilato (MMA) e de um co-monomero acrílico derivado de ácidos gordos (AcFAD) [15], desenvolvido no mesmo grupo de investigação (LEPAE). A adição foi feita em substituição da mesma quantidade (em massa) de estireno. A inclusão do MMA neste estudo teve como objetivo verificar a influência da utilização de um co-monomero com uma cadeia hidrocarbonada mais curta nas propriedades finais das MVPs (tamanho médio de partícula, viscosidade, opacidade e amarelecimento dos filmes secos). As fórmulas de estrutura dos co-monomeros encontram-se na Figura 3.21. As MVPs foram curadas a 25 °C, durante a noite, sem agitação. De referir que neste estudo as MVPs de referência, formuladas sem co-monomero, apresentaram um TMP de 11,4 µm, valor que está acima da gama usual de 6-10 µm, provavelmente devido à utilização de um lote de poliéster diferente dos anteriores.

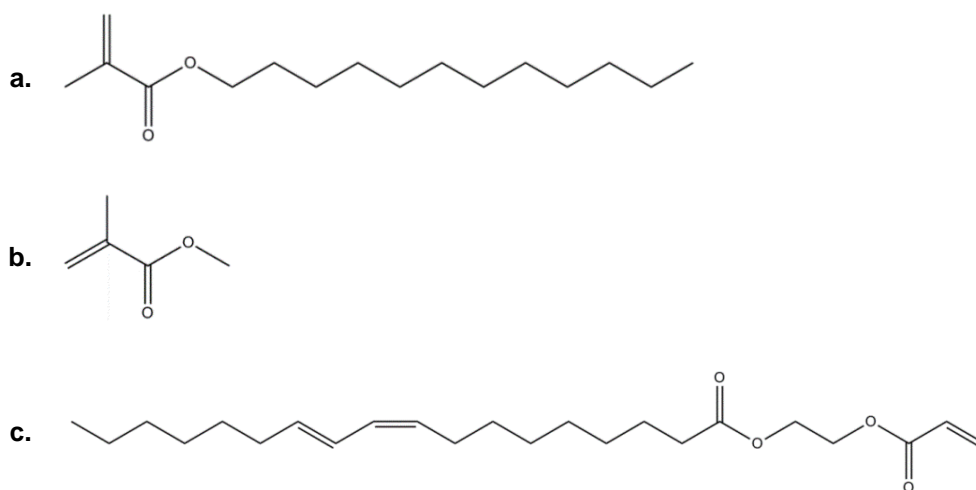


Figura 3.21 - Fórmulas de estrutura dos co-monomeros testados: a. LMA; b. MMA; c. AcFAD.

Na Tabela 3.2 encontram-se os resultados da adição de cada um dos co-monomeros nas propriedades finais das MVPs.

Tabela 3.2 - Efeito da adição de 5 % (g/g de estireno) de um co-monomero no tamanho médio de partícula (TMP em μm), razão de contraste (RC em %), índice de amarelecimento (IA em %) e viscosidade de Brookfield (em cP) das MVPs curadas a 25 °C, durante a noite, sem agitação.

Co-monomero	TMP (μm)	Viscosidade de Brookfield (cP)	RC (%)	IA (%)
-	11,4	2500	85	2,1
LMA	23,6	3170	78	2,4
MMA	10,8	> 20000	85	2,1
AcFAD	19,5	> 20000	82	1,8

A adição de 5 % (m/m) de LMA levou ao maior aumento do TMP, provavelmente por ter levado ao maior aumento de viscosidade da fase orgânica, dificultando o corte em gotículas mais pequenas. Obteve-se também um aumento do TMP, mas não tão significativo, quando se substituiu 5 % de estireno por AcFAD.

A adição de qualquer dos co-monomeros não favoreceu a opacidade, dado o tamanho de partícula estar acima dos 9 μm [2]. O aumento do TMP através da adição de LMA e AcFAD é um resultado importante para a incorporação das MVPs em tintas com efeitos especiais. De salientar, no entanto, que as MVPs produzidas com 5 % (m/m) de AcFAD apresentaram uma viscosidade final elevada, o que dificultaria o processamento da tinta formulada. O aumento da viscosidade foi um resultado comum a todos os ensaios em que foram adicionados co-monomeros. Apenas quando foi adicionado AcFAD foram obtidos filmes com menor amarelecimento.

Foram realizadas análises de SEM aos filmes secos das MVPs de referência (Figura 3.22a) e das MVPs formuladas com 5 % (m/m) de LMA (Figura 3.22b).

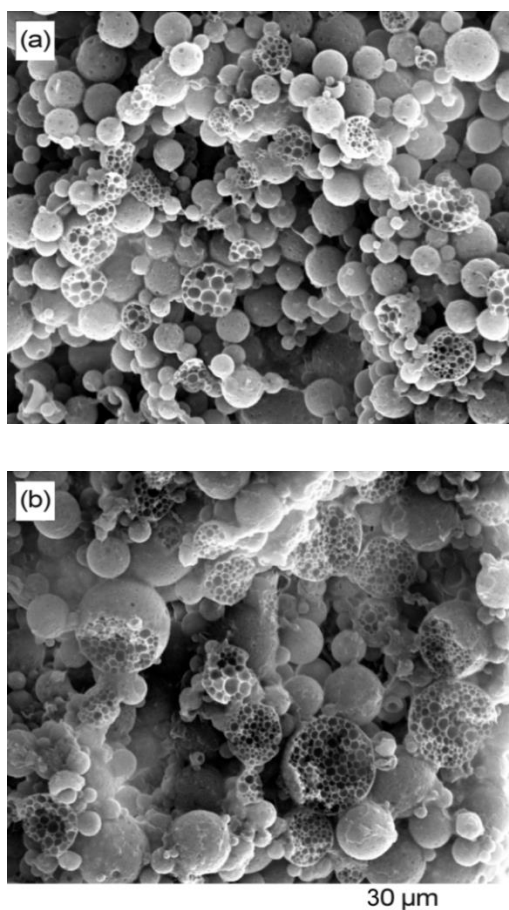


Figura 3.22 - Imagens de SEM de filmes secos de MVPs, fracturados em azoto líquido (ampliação x2000), produzidas: a. sem adição de um co-monomero; b. com 5 % (m/m) de LMA, em substituição do estireno.

Nas imagens é notório o aumento do tamanho médio de partícula das MVPs produzidas com LMA. No entanto, parece haver uma maior dispersão de tamanhos. Este resultado está de acordo com a distribuição de tamanhos de partícula das MVPs produzidas com o co-monomero (Figura 3.23) onde se vê que, embora a curva se tenha deslocado para a direita, a base é mais larga, o que indica que existem partículas com uma maior diversidade de tamanhos.

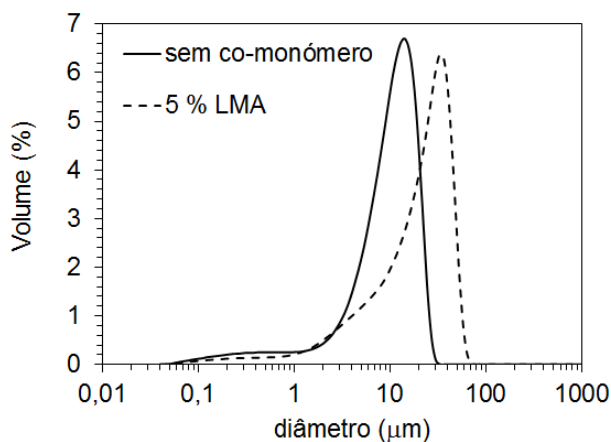


Figura 3.23 - Influência da adição de 5 % de LMA (m/m) na distribuição de tamanho das gotículas de poliéster. Percentagem mássica calculada, em relação ao estireno.

Os autores da referência [2] reportaram que a incorporação de MVPs com LMA numa tinta aquosa mate para interior/exterior levou a melhores resultados de resistência à esfrega húmida e maior brancura. A componente hidrofóbica do LMA, proveniente da cadeia alifática, poderá justificar a maior resistência dos filmes à penetração de água. Para além disso, este é adicionado em substituição parcial do estireno, o que poderá favorecer a obtenção de filmes mais brancos e com menor tendência para o amarelecimento [16].

3.8 Adição de um emulsionante final

A ocorrência de sinerese, isto é, o aparecimento de uma camada aquosa transparente na superfície, é frequente em dispersões que contenham um espessante na fase contínua [17]. Trata-se de um fenómeno de separação de fases e a sua ocorrência é normalmente indesejada.

As dispersões de MVPs curadas a 25 °C, durante a noite, apresentavam sinerese logo após 1 semana em repouso à temperatura ambiente. Foi estudada a influência da

adição de um emulsionante no final da produção (após a cura) na estabilidade das dispersões formadas. Foi utilizado o di-hexil sulfosuccinato de sódio (80 % em água), um emulsionante aniônico disponibilizado pela Resiquímica.

Foi realizada uma produção de MVPs que, após a etapa de cura, foi dividida para os vários acabamentos. As concentrações de emulsionante testadas expressas em gramas / gramas de emulsão $\times 100$, foram: 1,0 % (quantidade de referência, sugerida na literatura [2]), 1,2 %, 1,3 %, 1,4 %, 1,5 % e 1,8 % (m/m). A sinerese foi avaliada após 1 semana em repouso à temperatura ambiente, sendo expressa em termos da porcentagem da altura de líquido translúcido sobrenadante relativa à altura total da dispersão. Os valores de viscosidade das emulsões foram também determinados, após 10 minutos de agitação a 500 rpm e à temperatura de 20 °C, para completa homogeneização. A influência da concentração do emulsionante final na sinerese e viscosidade das MVPs produzidas é apresentada na Figura 3.24.

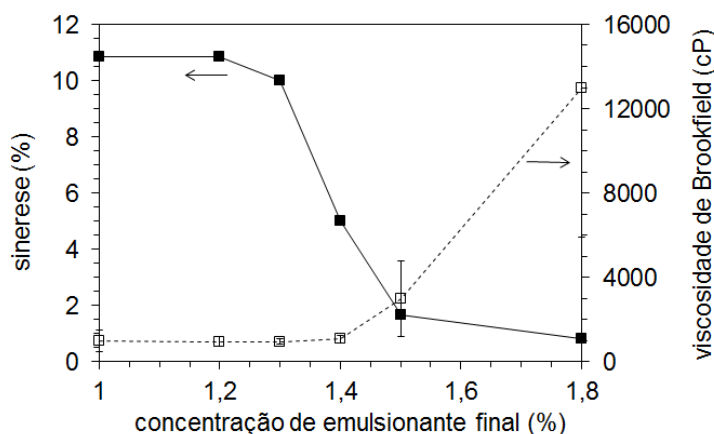


Figura 3.24 - Influência da concentração de emulsionante final (g de emulsionante/g de MVPs $\times 100$), na sinerese (altura de sobrenadante/ altura da dispersão $\times 100$) e na viscosidade de Brookfield (após 10 min de agitação a 500 RPM e a 20 °C), após 1 semana em repouso e à temperatura ambiente.

A influência do emulsionante na diminuição da sinerese apenas se tornou mais evidente a partir de 1,3 % (m/m). Este valor corresponde a um aumento de 30 % relativamente ao valor de referência. Para concentrações superiores, a sinerese

diminuiu. No entanto, embora com a adição de 1,8 % (m/m) o valor de sinerese fosse apenas de 0,8 %, a emulsão apresentava uma viscosidade muito elevada (cerca de 13000 cP), sendo por isso de difícil processamento. A análise do ganho de viscosidade das emulsões curadas a 25 °C será discutida no capítulo 5, onde são apresentados os resultados da influência das condições de cura na viscosidade das dispersões.

Após um mês em repouso à temperatura ambiente, a altura do sobrenadante foi novamente medida, para determinação da sinerese, e a emulsão novamente agitada durante 10 minutos a 500 RPM para determinação da viscosidade. Os resultados após 1 semana e 1 mês encontram-se na Tabela 3.3, para comparação.

Tabela 3.3 - Influência da concentração de emulsionante final (g de emulsionante/ g de MVPs × 100) na sinerese (altura de sobrenadante/ altura da dispersão × 100) e viscosidade de Brookfield (após 10 min de agitação a 500 RPM e a 20 °C) das dispersões, após 1 semana e após 1 mês em repouso, à temperatura ambiente.

Emulsionante final (%)	Sinerese (%)		Viscosidade de Brookfield (cP)	
	1 semana	1 mês	1 semana	1 mês
1,0	11	3	1005	970
1,2	11	2	953	1055
1,3	10	2	950	1205
1,4	5	2	1070	1160
1,5	2	0,5	3000	3530
1,8	1	0,5	13000	12170

Após um mês os valores de sinerese são menores do que os obtidos após 1 semana. É de notar que o procedimento de homogeneização para medição da viscosidade

após 1 semana poderá implicar a remistura do emulsionante que eventualmente poderia estar segregado no líquido sobrenadante. Daí os menores valores de sinerese 1 mês depois. Os valores de viscosidade mantiveram-se ao longo do tempo de estudo. De qualquer forma, é notório que a sinerese ao fim de 1 mês é bastante superior quando a concentração de emulsionante é inferior a 1,5 %.

Definiu-se assim que, para as emulsões preparadas e curadas nas condições de referência, a concentração ótima de emulsionante seria de 1,5 % (m/m).

De salientar que nesta etapa do trabalho realizado não tinha ainda sido otimizada a etapa de cura. Verificou-se posteriormente que o aumento da temperatura de cura permitiu diminuir a sinerese das dispersões resultantes, independentemente da adição de emulsionante final, conforme será discutido no capítulo 5.

3.9 Conclusões

O trabalho descrito neste capítulo permitiu uma melhor compreensão do processo de formação das MVPs, complementando de forma significativa a informação disponível na literatura. À medida que a mistura poliéster/estireno/amina é dispersa no meio aquoso, a água migra do meio externo e acumula-se nas gotículas de fase orgânica. O resultado são gotículas água-em-óleo, estabilizadas pelas cadeias de poliéster terminadas por pares iônicos ácido-base (grupos carboxilo das extremidades das cadeias de poliéster, neutralizados pela amina adicionada).

Como consequência da agitação mecânica, as gotículas de fase orgânica diminuem de tamanho ao longo do tempo de dispersão, mesmo que a água do meio externo continue a ser absorvida. A reticulação do poliéster com o estireno deverá iniciar-se quando as gotículas de água estão uniformemente distribuídas, no interior da fase orgânica. Assim, são obtidas partículas rígidas, cujas vesículas estão separadas por paredes finas de polímero.

Se o tempo de dispersão for suficientemente longo (acima de 1 hora), as vesículas de água vão coalescendo, até que o interior das gotículas seja eventualmente formado por uma monovesícula, rodeada por uma única parede externa de polímero.

A amina adicionada (DETA) desempenha um papel crucial no processo de formação da dupla emulsão água-em-óleo-em-água. Por um lado, a reação entre a amina e os grupos carboxilo terminais do poliéster origina pares iônicos responsáveis pela emulsificação da água na fase orgânica. Por outro lado, estes grupos hidrofílicos são também essenciais para a estabilização das gotículas orgânicas na fase contínua, através de um mecanismo semelhante ao observado na estabilização das dispersões aquosas de poliuretanos (PUDs).

A concentração de poliéster na fase orgânica afeta a quantidade de grupos carboxilo disponíveis para a estabilização da dupla emulsão. Para concentrações acima de 40 % (m/m) o tamanho das gotículas dispersas aumentou de 6 μm para 20 μm devido ao aumento da viscosidade da fase orgânica. A vesiculação e opacidade aumentaram apenas até ao valor de referência (48 % m/m), tendo depois diminuído devido ao

efeito do aumento do tamanho de partícula. Para concentrações de poliéster sucessivamente abaixo dos 40 % (m/m) foram obtidas partículas maiores, com distribuições sucessivamente mais largas. Os filmes secos eram heterogêneos, não sendo possível a determinação da sua opacidade. Não se formaram vesículas e as partículas estavam rodeadas por uma massa de polímero enrijecido.

Com o aumento da concentração de PVA na fase aquosa, de 1,6 % (m/m) para 3,5 % (m/m), houve uma diminuição de TMP de 15 μm para 3,5 μm . No entanto, o aumento da camada de PVA adsorvida à superfície da gotícula, dificultou a entrada de água, diminuindo o número de vesículas e por isso, a opacidade.

Embora o aumento da concentração de HEC na fase aquosa de 0,30 % (m/m) para 0,56 % (m/m) também favorecesse a diminuição do tamanho de partícula, a vesiculação interna e opacidade dos filmes secos não revelaram variações significativas.

Com a adição de 5 % (g/g de estireno) de um co-monomero hidrofóbico (laurilmetacrilato) obtiveram-se partículas maiores (24 μm), mas com maior dispersão de tamanhos. Quando testado um co-monomero acrílico derivado de ácidos gordos obtiveram-se partículas com 20 μm , mas a dispersão apresentava uma viscosidade que dificultava o seu processamento. Com metilmetacrilato não houve alteração significativa do tamanho de partícula. A inclusão de qualquer um dos co-monomeros não favoreceu os valores de opacidade e amarelecimento dos filmes secos.

O aumento da concentração do emulsionante final diminuiu a sinerese das dispersões ao fim de uma semana à temperatura ambiente. O valor que melhor respeitou o compromisso sinerese/viscosidade de Brookfield correspondeu a um aumento de 50 % relativamente à quantidade de referência. Estes valores mantiveram-se após um mês, tendo sido obtidas dispersões com 0,5 % de sinerese e uma viscosidade de 3530 cP. O aumento da viscosidade após o período de cura será um assunto discutido em maior detalhe no capítulo 5.

Capítulo 4. Estudo da influência do tipo de amina adicionada

4.1 Introdução

A estrutura vesiculada das MVPs produzidas mediante o processo em uma etapa [1,2] resulta da difusão da água para o interior da fase orgânica. Tal como foi referido no capítulo anterior, para que este fenómeno aconteça, o poliéster é previamente neutralizado pela amina (dietilenotriamina, no caso da formulação de referência). A reação entre os grupos carboxílicos do poliéster e os grupos amina origina pares iónicos ácido-base hidrofílicos, neste caso sais de poliéster, que atuam como agentes emulsionantes [13], estabilizando as gotículas de água contidas na fase orgânica. Assim, quando a solução orgânica é dispersa no meio aquoso, a água começa a difundir para o seu interior, formando gotículas de água rodeadas por cadeias de poliéster terminadas por aniões carboxilato posicionados na interface água/óleo.

Parte do conteúdo deste capítulo foi publicado em: Â. Dias, J. Machado, J. Moniz, A.M. Mendes and F.D. Magalhães, Effect of added amines on the morphology of multivesiculated polyester particles, Polym. Eng. Sci. (2012) in press, DOI: 10.1002/pen.23407.

Por outro lado, foi verificado no capítulo anterior que algumas terminações da cadeia de poliéster poderão estar posicionadas na superfície externa da gotícula orgânica, o que resultaria na formação de uma camada densa de solvatação em redor dos pares iônicos hidrofílicos. Este mecanismo de estabilização é semelhante ao observado nas dispersões aquosas de poliuretano (PUDs), que contêm grupos carboxílicos neutralizados com uma amina ao longo da cadeia como forma de estabilização em meio aquoso [14].

Desta forma, os grupos carboxílicos neutralizados vão contribuir, não só para a estabilização das vesículas (estabilização W/O), como também das gotículas orgânicas dispersas no meio aquoso (estabilização O/W), como mostra a Figura 4.1.

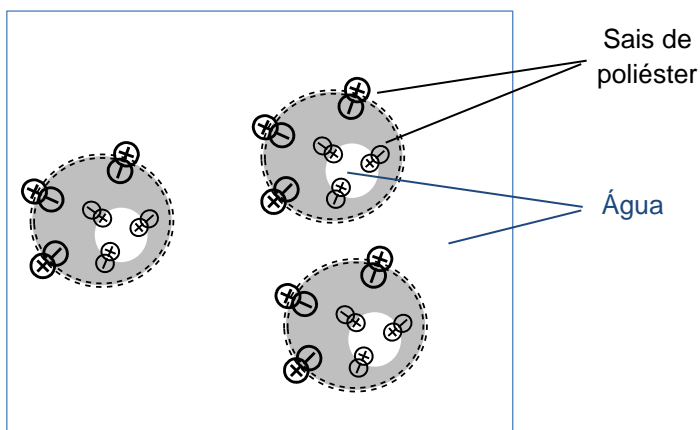


Figura 4.1 - Estabilização das vesículas de água (emulsão W/O) e das gotículas de fase orgânica dispersas no meio aquoso (emulsão O/W) pelos sais de poliéster.

A informação disponível na literatura apenas reporta a utilização da DETA para a neutralização do poliéster durante a preparação da fase orgânica, não esclarecendo como a variação da quantidade de amina adicionada ou a substituição por outras aminas afetaria as propriedades das MVPs. Na patente de Gunning et al. [4] é referida a possibilidade de produção de MVPs com diferentes tipos e quantidades de amina. Os autores indicam que são obtidas vesículas estáveis quando são adicionadas aminas solúveis em água e com um pKa na gama 8,5-10,5. A patente refere ainda que a adição de DETA acima de 1,4 (mol de amina / mol de grupo carboxílico) prejudica a

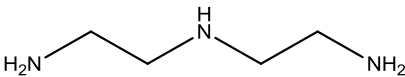
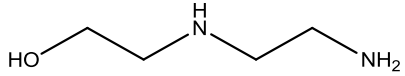
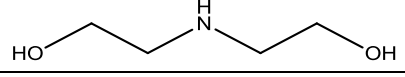
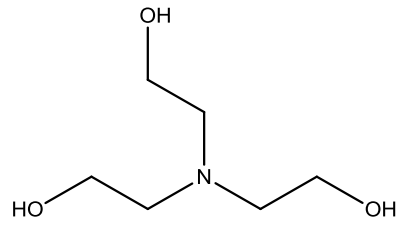
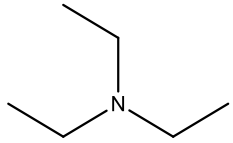
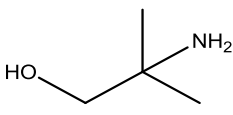
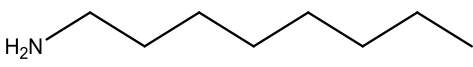
estabilização das vesículas, mas não é feita uma caracterização do produto final nem é apresentada uma interpretação para estas afirmações.

No sentido de complementar a informação disponível, estudou-se a influência da concentração de DETA no tamanho de partícula final, tipo de vesiculação e opacidade dos filmes secos. Além disso, foram selecionadas várias aminas e estudada a influência das suas características estruturais e concentração no tamanho final de partícula, morfologia das vesículas, opacidade dos filmes secos e amarelecimento.

4.2 Interação entre aminas e poliéster

A Tabela 4.1 lista as aminas estudadas neste trabalho, bem como os respectivos valores de pKa e absorvância, para o comprimento de onda de 400 nm. A absorvância vai ser uma característica importante para a análise da influência das aminas no amarelecimento dos filmes secos de MVPs.

Tabela 4.1 - Fórmula de estrutura, valores de pKa e absorvância (para o comprimento de onda de 400 nm) das aminas estudadas.

Amina	Fórmula de estrutura	pKa	Abs (400 nm)
Dietilenotriamina (DETA)		10,1	0,193
		9,6	
		3,6	
Aminoetiletanolamina (AEEA)		9,5	0,045
		7,2	
Dietanolamina (DEA)		8,9	0,030
Trietanolamina (TEA)		7,8	0,008
Trietilamina (TEiA)		10,7	0,092
2-amino-2-metil-1-propanol (AMP)		9,7	a)
n-octilamina (n-OCT)		10,7	a)

a) Não foram utilizadas para o estudo da influência das aminas no amarelecimento dos filmes de MVPs.

A DETA é a amina mais mencionada na literatura sobre a síntese de MVPs [2,11]. Esta amina apresenta 2 grupos amina primários básicos. O grupo amina secundário não tem caráter básico. A AEEA e DEA são variações da DETA, em que os grupos hidroxilo, hidrofílicos, substituem os grupos amina primários. A AEEA contém um grupo básico amina primário, enquanto que o grupo amino secundário pode ser considerado neutro. A DEA contém um grupo amina secundário básico. Por outro lado, a TEA é estruturalmente diferente das aminas anteriores. Esta amina apresenta

grupos hidroxilo terminais e um grupo amina terciário com muito baixa basicidade. A TEiA apresenta uma estrutura semelhante à TEA, mas não apresenta grupos hidroxilo, sendo por isso mais hidrofóbica. Da mesma forma, a n-octilamina apresenta uma cadeia carbonada maior, sendo também mais hidrofóbica. Considerou-se que estas aminas formavam um conjunto significativo de estruturas de forma a serem retiradas conclusões quanto à sua influência nas propriedades finais das MVPs. A Figura 4.2 representa a concentração de grupos carboxílicos não dissociados em função da amina adicionada, calculados com base nos respectivos valores de pKa. É mostrado como é que o grau de neutralização com a adição de cada amina afeta a formação de aniões carboxilato.

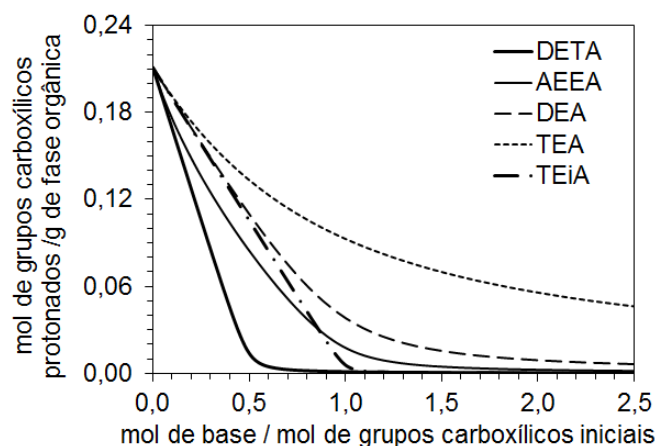


Figura 4.2 - Simulação da diminuição da concentração de grupos carboxílicos protonados com a adição de amina.

A DETA e TEiA são as bases mais fortes pelo que conduzem a desprotonação quase completa para valores pouco acima da neutralização, que corresponde à razão estequiométrica 0,5 e 1, respetivamente. Para as restantes aminas, a quantidade de grupos carboxílicos não desprotonados, referente à neutralização estequiométrica, obedece à sequência AEEA < DEA < TEA. Por outras palavras, para a mesma quantidade adicionada das outras três aminas, a TEA vai contribuir para o menor número de pares iónicos disponíveis para a estabilização W/O.

A viscosidade da mistura orgânica constituída por poliéster/estireno e as diferentes bases foi determinada dado esta propriedade ser uma indicação do grau de interação

entre a amina e o poliéster. A Figura 4.3 mostra os resultados obtidos, em função do grau de neutralização, n , definido como a razão molar entre os grupos básicos adicionados ($-NH_2$ ou $-NH$) e os grupos ácidos ($-COOH$). De realçar que a DETA apresenta dois grupos básicos enquanto as outras aminas um grupo básico.

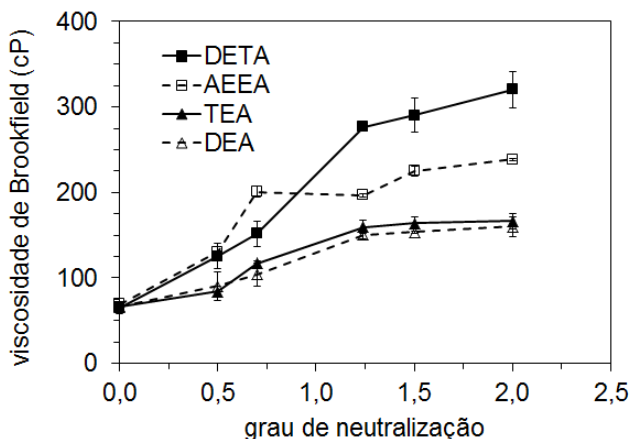


Figura 4.3 - Efeito da adição de amina na viscosidade da fase orgânica. As barras de erro representam os desvios padrão de duas ou três réplicas.

Para todas as aminas, a viscosidade aumenta inicialmente e tende depois a estabilizar, para um grau de neutralização acima de 1, dado todos os grupos carboxílicos estarem neutralizados e não serem criadas interações intermoleculares adicionais. Tal como era esperado, a viscosidade mais elevada foi obtida com a DETA, dado esta amina ter dois grupos básicos, podendo formar pares iónicos com os grupos carboxílicos terminais de duas cadeias diferentes, formando uma ponte entre elas. A AEEA apresenta apenas um grupo básico, mas o grupo amina secundário, embora não tenha uma atividade básica significativa, pode estabelecer pontes de hidrogénio com os grupos carbonilo do poliéster, o que contribui para o aumento de viscosidade.

A DEA e a TEA possuem apenas grupos hidroxilo, além dos grupos amina, o que pode explicar as interações mais fracas com o poliéster e, conseqüentemente, as viscosidades mais baixas.

4.3 MVPs produzidas com DETA

No capítulo 3 foi feita referência ao papel importante desempenhado pela amina na formação da dupla emulsão água-em-óleo-em-água (W/O/W). Além de promover a absorção e estabilização das gotículas de água no interior da fase orgânica (emulsão W/O), assegura a estabilização da dispersão da mistura poliéster/estireno no meio aquoso uma vez que os colóides presentes nesta fase (PVA e HEC) não são suficientes para evitar a coalescência das gotículas e separação de fases.

Foi realizado um estudo detalhado sobre a influência da quantidade de DETA (amina da formulação de referência descrita na secção 2.2) no tamanho de partícula final, tipo de vesiculação e opacidade dos filmes secos. A quantidade de amina adicionada encontra-se representada em termos de grau de neutralização (n), definido como a razão molar entre os grupos básicos da amina e os grupos ácidos do poliéster. Note-se que a DETA tem 2 grupos amina primários ($-NH_2$) básicos e 1 grupo amina secundário sem carácter básico. A relação entre a opacidade dos filmes de MVPs e o tamanho médio de partícula, para diferentes graus de neutralização (de $n = 0,5$ a $n = 2,1$) está representada na Figura 4.4.

As condições de referência correspondem a $n = 1,2$. De salientar que a cura foi realizada a 70 °C, durante 2 horas, sob agitação a 250 RPM, usando um agitador de âncora. A implementação destas condições serão discutidas no capítulo 5.

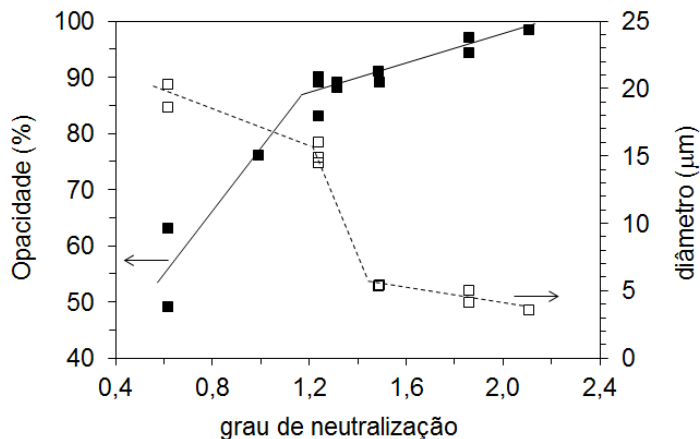


Figura 4.4 - Influência do grau de neutralização, com adição de DETA, na opacidade e tamanho médio de partícula das MVPs.

Inicialmente, a opacidade aumentou significativamente com o aumento do grau de neutralização mas, para valores superiores a $n = 1,2$ esse aumento foi menos pronunciado. O tamanho médio de partícula, por sua vez, diminuiu.

A presença da DETA é relevante para a formação de vesículas tal como foi explicado no capítulo anterior (ver secção 3.4). À medida que vai sendo adicionada, a amina vai neutralizando sucessivamente os grupos carboxílicos disponíveis, criando-se zonas hidrofílicas que favorecem o aumento da absorção de água na fase orgânica e consequentemente, a vesiculação. Desta forma, a opacidade final foi superior. Por outro lado, a tendência para o tamanho de partícula diminuir justifica-se pela presença de alguns pares iônicos à superfície da gotícula orgânica, criando uma camada de solvatação que contribui para a estabilização *OW*. O mesmo efeito é verificado durante a síntese de PUDs em que, aumentando a neutralização de grupos carboxílicos pendentes com a amina, ocorre uma diminuição do tamanho de partícula [18,19].

Uma vez que a absorção de água (inchamento) aumenta com a adição de amina, não era previsível que o tamanho de partícula não aumentasse. Este resultado foi uma indicação de que o efeito de estabilização dos pares iônicos ácido-base é determinante no tamanho de partícula.

Para o valor de neutralização equimolar ($n = 1$), os grupos ácidos não estavam todos desprotonados, sendo necessária a adição de um excesso de amina para maximizar a vesiculação interna. Isto parece ter ocorrido para $n = 1,2$. A partir deste valor, a amina adicional não contribuiu para a retenção de água (vesiculação) e provavelmente terá difundido para a interface externa da gotícula orgânica. A interação dessa amina com os colóides protetores que estão adsorvidos à superfície (PVA e HEC) poderá ter reforçado a estabilização, causando assim a diminuição observada do tamanho de partícula. Assim, a opacidade obtida para os graus de neutralização acima de 1,2 aumentou, não devido ao progresso da vesiculação, mas sim à obtenção de partículas mais pequenas. Aparentemente, estas aumentam a eficiência da dispersão da luz através do filme seco. O valor máximo de opacidade (RC = 98 %) foi obtido para o maior grau de neutralização testado ($n = 2$).

Esta interpretação de resultados é suportada por imagens de SEM de filmes de MVPs produzidas com diferentes quantidades de DETA, fraturados em azoto líquido. Dois exemplos representativos encontram-se na Figura 4.5.

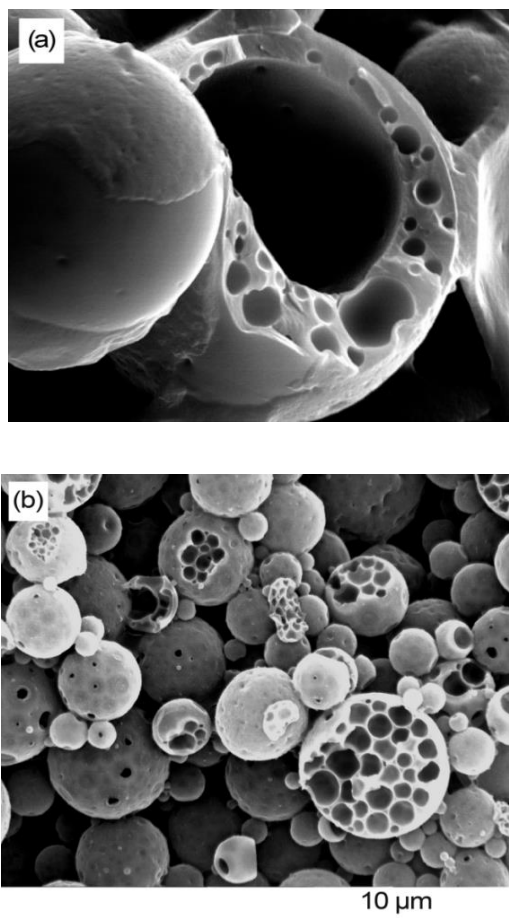


Figura 4.5 - Imagens de SEM de filmes secos de MVPs, fraturados em azoto líquido (ampliação 6000x), para os graus de neutralização: a. $n = 0,5$; b. $n = 2$.

A Figura 4.5a mostra um exemplo de uma partícula mal vesiculada obtida para $n = 0,5$. A Figura 4.5b corresponde ao resultado em que foi testada a maior quantidade de amina ($n = 2$) e, tal como no resultado de referência apresentado na secção 3.2, a estrutura vesiculada interna é uniforme. No entanto o tamanho geral das partículas é mais pequeno.

4.4 Substituição da DETA por outras aminas

O estudo anteriormente apresentado para a DETA foi também realizado com as aminas AEEA, DEA e TEA. A Figura 4.6 apresenta os resultados de opacidade e tamanho médio de partícula obtidos para diferentes graus de neutralização, utilizando como amina a AEEA.

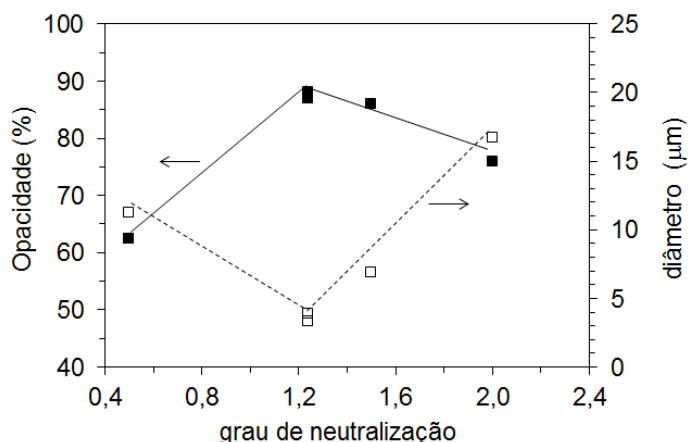
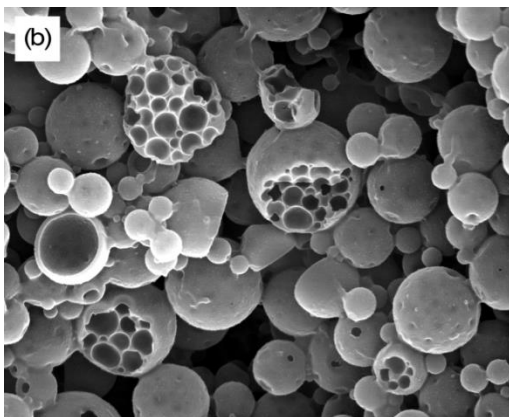
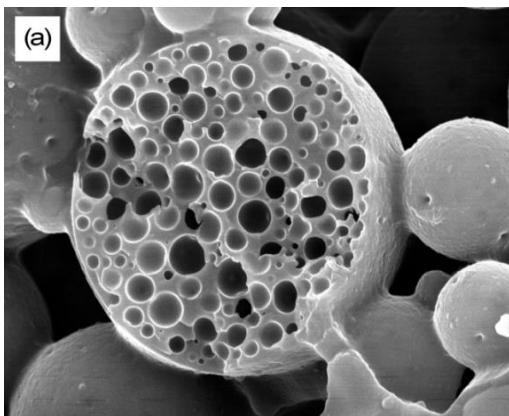


Figura 4.6 - Influência do grau de neutralização, com adição de AEEA, na opacidade e tamanho médio de partícula das MVPs.

Tal como no caso anterior, a opacidade aumentou até um valor próximo do alcançado quando adicionada DETA, para $n = 1,2$. No entanto, a partir deste valor, a opacidade diminuiu, o que estará provavelmente relacionado com o aumento do tamanho de partícula (de $3 \mu\text{m}$ para $17 \mu\text{m}$). Esta tendência foi contrária à que se tinha verificado com a adição de DETA.

A Figura 4.7 mostra imagens de SEM de MVPs obtidas com a adição de AEEA. Na Figura 4.7a vê-se uma vesiculação incompleta obtida para $n = 0,5$ e existem zonas densas de poliéster não vesiculado entre as vesículas. Esta morfologia poderá justificar a baixa opacidade dos filmes secos correspondentes ($RC \approx 60 \%$). Para $n = 1,2$ (Figura 4.7b), toda a massa de poliéster encontra-se uniformemente vesiculada e são visíveis paredes inter-vesiculares finas. O tamanho das partículas é notoriamente mais pequeno do que no caso anterior. Por outro lado, para o grau de neutralização 2

(Figura 4.7c), a distribuição de tamanhos de vesícula é heterogênea e as partículas maiores. Outro resultado merece atenção, neste caso. Ao contrário do que se tinha observado nos últimos exemplos, existe uma massa indefinida à volta das partículas, como mostra a Figura 4.7d. Esta massa poderá apenas corresponder a poliéster dissolvido na fase aquosa. A adição de AEEA em excesso não terá contribuído para a estabilização das MVPs, mas sim promovido a dissolução hidrotópica do poliéster na fase contínua.



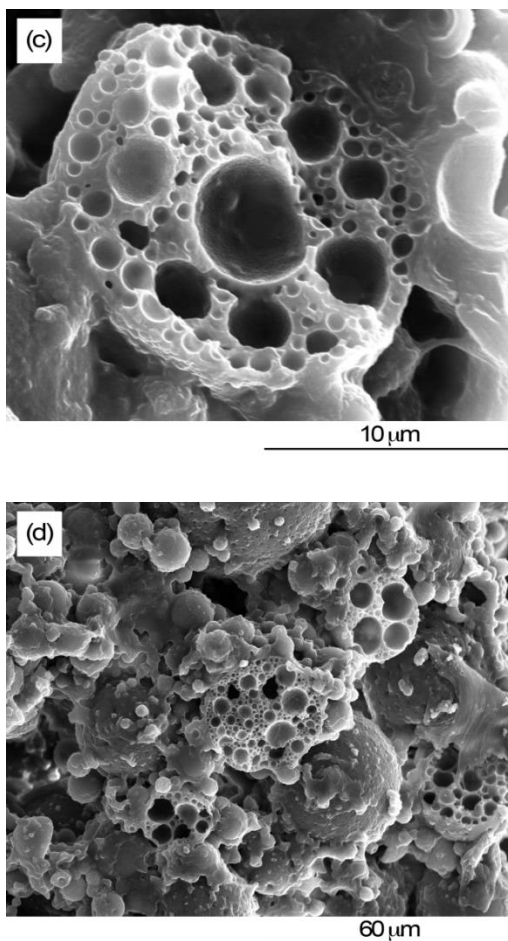


Figura 4.7 - Imagens de SEM de filmes secos de MVPs fraturados em azoto líquido (ampliação: a, b e c - 6000x, d - 1000x). A amina adicionada foi a AEEA, para os graus de neutralização 0,5 (a), 1,2 (b) and 2 (c e d).

O efeito da neutralização com DEA na opacidade e tamanho de partícula foi também estudado, sendo os resultados mostrados na Figura 4.8.

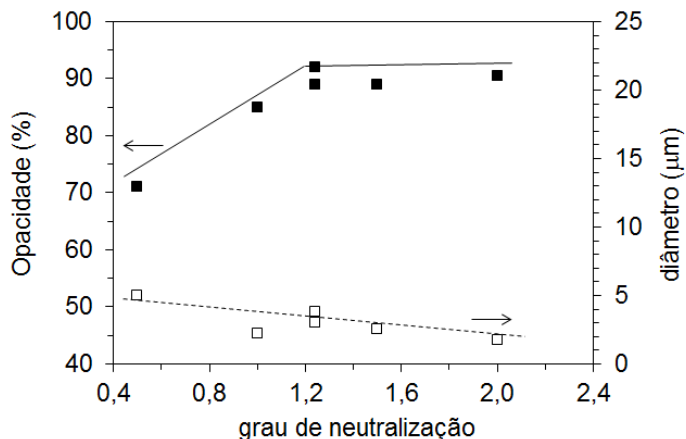


Figura 4.8 - Influência do grau de neutralização, com adição de DEA, na opacidade e tamanho médio de partícula das MVPs.

A opacidade dos filmes aumentou com a adição da amina, estabilizando depois quando n era cerca de 1,2. Neste caso, o tamanho de partícula foi sempre muito baixo, tendendo a diminuir à medida que a quantidade de amina na fase orgânica aumentou. As MVPs produzidas com DEA apresentaram os tamanhos mais pequenos obtidos neste estudo.

As imagens de SEM mostraram uma má vesiculação para $n = 0,5$ (Figura 4.9a). A cavidade interna que se vê na partícula fraturada está associada a uma má estabilização das gotículas de água internas, o que terá levado à sua coalescência. Estas vesículas grandes enfraqueceram a estrutura da partícula, tornando-a mais suscetível de colapso durante a secagem do filme. A Figura 4.9a mostra precisamente duas partículas colapsadas, que se encontram abaixo da zona de fratura. A Figura 4.9b corresponde ao grau de neutralização 1,2 e mostra ainda uma vesiculação heterogénea e algumas partículas colapsadas. Os pequenos tamanhos de partícula são evidentes nas imagens.

A DEA é uma base mais fraca do que a AEEA ou DETA, formando um número menor de aniões carboxilato, para o mesmo valor de neutralização. Este facto reduziu a quantidade de água absorvida na fase orgânica (inchamento) e, conseqüentemente, o

tamanho de partícula. Além disso, reduziu a estabilização das gotículas de água no interior da fase orgânica.

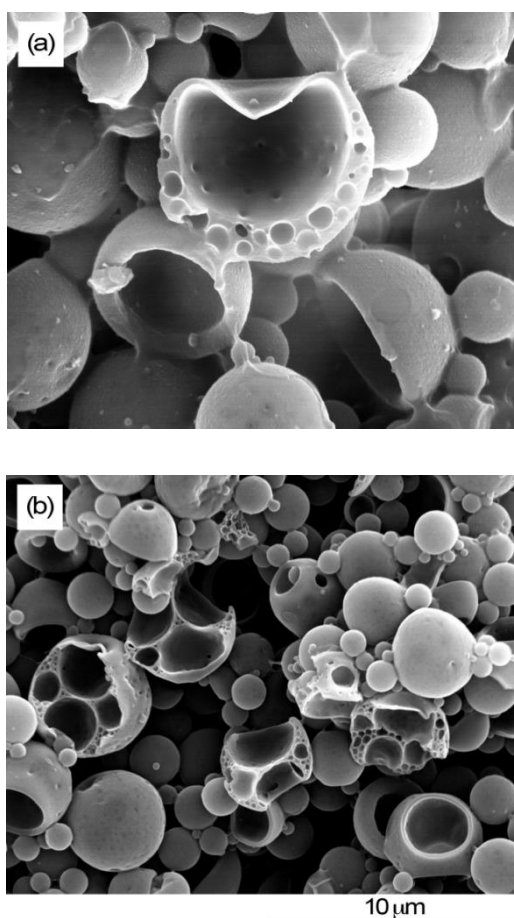


Figura 4.9 - Imagens de SEM de filmes de MVPs fraturados em azoto líquido (ampliação 6000x). A amina adicionada foi a DEA, para os graus de neutralização de 0,5 (a) and 1,2 (b).

Contudo, o facto dos tamanhos de partícula serem pequenos, mesmo para concentrações baixas de amina, e tenderem a diminuir com o aumento da sua concentração, sugere que, tal como no caso da DETA, o tamanho de partícula é determinado mais pelo efeito de estabilização O/W dos aniões carboxilato, do que pela absorção de água. A DEA tem dois grupos hidroxilo além do grupo básico amina, que deverão favorecer a migração da amina para a interface W/O à superfície da gota

orgânica. Isto terá promovido a estabilização das gotículas orgânicas em detrimento da vesiculação interna. O valor elevado de opacidade, próximo de 90 %, terá sido assim resultado da combinação da vesiculação com o baixo tamanho de partícula.

Finalmente, os resultados obtidos com a adição de TEA são apresentados na Figura 4.10.

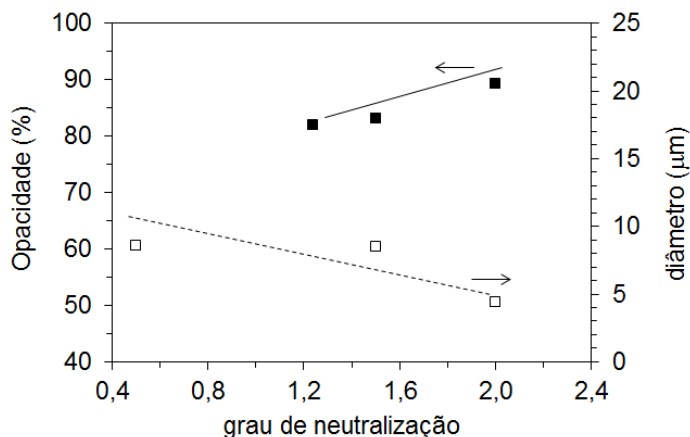


Figura 4.10 - Influência do grau de neutralização, pela adição de TEA, na opacidade e tamanho médio de partícula das MVPs.

Para o ensaio em que foi testado o grau de neutralização 0,5 não foi possível aplicar um filme com a dispersão obtida, pelo que o valor de opacidade não foi determinado. A partir de $n = 1,2$ a opacidade aumentou, enquanto o tamanho de partícula diminuiu. Para $n = 1,2$, foram obtidos filmes com uma opacidade de 82 %, valor mais baixo do que os obtidos para qualquer uma das três aminas anteriores. Este resultado indicou que foi obtida uma vesiculação deficiente, mesmo para este valor de neutralização, o que pode estar associado ao baixo valor de pKa desta amina (ver Tabela 4.1). Será necessária a adição de uma quantidade maior de TEA para desprotonar completamente os grupos carboxílicos do poliéster. Apenas para a concentração de amina mais elevada foi conseguida uma opacidade de 90 %. Além disso, tal como discutido aquando da adição da DEA, a presença de grupos hidroxilo (três, neste caso) poderá ter favorecido a migração dos pares iónicos ácido/base para a superfície externa da gotícula orgânica, justificando os pequenos tamanhos das partículas

obtidas. A imagem de SEM apresentada na Figura 4.11 representa o resultado para $n = 1,2$ e revelou a presença de algumas partículas colapsadas, o que confirma que foi obtida uma vesiculação ineficiente.

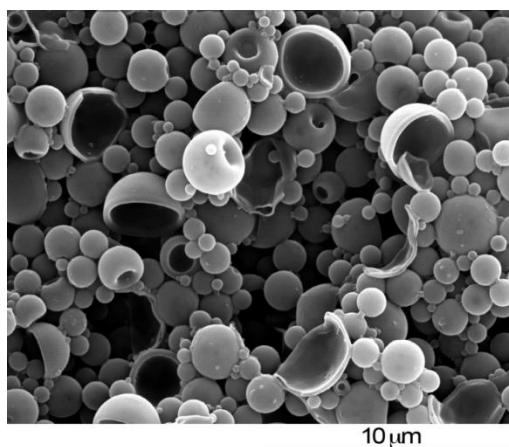


Figura 4.11 - Imagens de SEM de filmes de MVPs fraturados em azoto líquido (ampliação 6000x). A amina adicionada foi a TEA, para o grau de neutralização de 1,2.

No caso em que foi adicionada TEiA e n-octilamina, não foram obtidas dispersões estáveis ou seja, houve separação de fases após a etapa de cura. A TEiA é estruturalmente semelhante à TEA, mas não apresenta grupos hidroxilo terminais. Mesmo com um pKa semelhante ao da DETA, sendo por isso capaz de neutralizar os grupos carboxílicos do poliéster, o seu carácter mais hidrofóbico favoreceu a solubilização na fase orgânica e não o posicionamento na interface água/óleo. Não foi assim promovida a estabilização das gotículas orgânicas.

Um fenómeno semelhante ocorreu utilizando a n-octilamina, que tem uma cadeia carbonada longa. Pelo mesmo motivo, a sua hidrofobicidade não favoreceu a estabilização O/W. Assim, quando se substituiu a DETA por n-octilamina, mantendo o grau de neutralização ($n = 1,2$), foram obtidas gotículas de poliéster de tamanhos grandes e aparentemente não vesiculadas, como se pode confirmar na Figura 4.12a, uma imagem de microscopia ótica obtida antes da etapa de cura.

Um resultado bem diferente foi obtido com a adição da 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP), uma amina que foi também testada por ser muito utilizada na indústria das tintas como co-dispersante de pigmentos, para controlo de pH, ou como alternativa às aminas convencionais com odores agressivos. Além de ser uma amina mais hidrofílica, o carácter básico do grupo amina favoreceu a obtenção de gotículas de poliéster bem dispersas no meio aquoso e com vesículas de água no seu interior (Figura 4.12b). No entanto, após o período de cura ocorreu separação de fases, pelo que existia ainda alguma instabilidade na emulsão. Não foi testado o aumento de quantidade desta amina, dado o estudo desenvolvido com as aminas DETA, AEEA, DEA e TEA ser suficiente para serem tiradas conclusões.

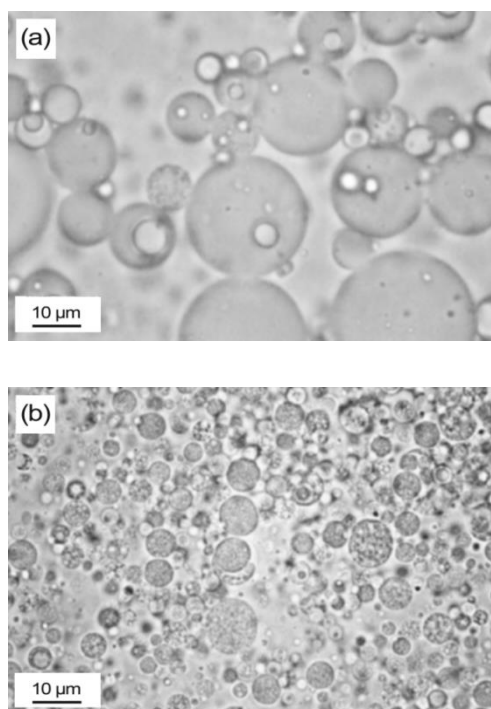


Figura 4.12 - Imagens obtidas por microscopia ótica (ampliação 1000x) de gotículas de poliéster, emulsionadas em meio aquoso, produzidas com um grau de neutralização 1,2 e as aminas: a. n-octilamina; b. AMP.

Estes últimos resultados corroboraram a ideia de que a neutralização com uma amina é essencial não só para promover a vesiculação interna, mas também para a estabilização da emulsão O/W.

Conforme discutido anteriormente, parece existir uma relação entre a opacidade do filme seco e o tamanho de partícula. A Figura 4.13 mostra a opacidade em função do tamanho de partícula para as MVPs produzidas com as diferentes aminas, para os valores de neutralização acima de 1,2, ou seja, quando a vesiculação interna está completamente estabelecida.

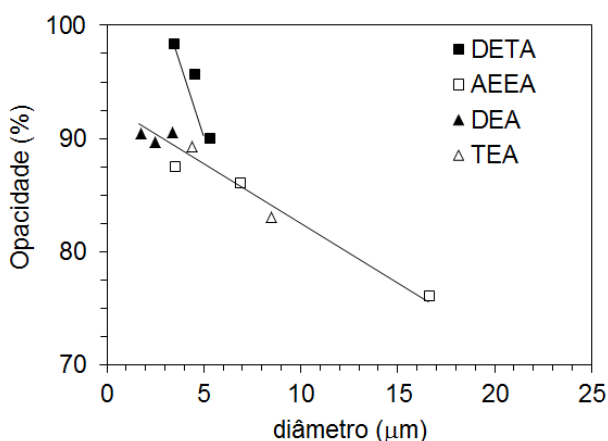


Figura 4.13 - Opacidade dos filmes secos de MVPs em função do tamanho médio de partícula para todas as dispersões produzidas com um grau de neutralização de 1,2.

Nota-se uma tendência de aumento de opacidade com a diminuição do tamanho de partícula. No entanto, para o caso em que foi adicionada DETA, a opacidade aumentou mais rapidamente à medida que as partículas se tornaram mais pequenas, provavelmente porque este é o caso em que a homogeneidade da vesiculação é mantida mais eficientemente para todos os tamanhos de partícula.

É importante notar que os resultados de opacidade dos filmes secos para MVPs de diferentes tamanhos podem não ser diretamente extrapolados para a formulação de tintas. Nos filmes secos de MVPs, o espaço inter-particular é ocupado por ar, o que contribui para a dispersão de luz e conseqüentemente para a opacidade,

especialmente para as partículas mais pequenas. Numa tinta com um valor de CPV (concentração de pigmento em volume) suficientemente baixo, as partículas estão incorporadas no ligante, eliminando a contribuição dos espaços inter-particulares para a opacidade do filme.

4.5 Efeito das aminas no amarelecimento

Foi analisado o amarelecimento dos filmes de MVPs produzidos com várias aminas, dado ser um fator importante na aplicação do produto, especialmente em formulações de tintas brancas.

A coloração amarelada dos filmes poderá ter origem em dois fatores: o poliéster e a amina. Na Tabela 4.1 foi apresentada a absorvância de todas as aminas, para o comprimento de onda de 400 nm. A única amina que pode ser considerada amarela é a DETA. Todas as outras não apresentam cor. A Figura 4.14 apresenta o índice de amarelecimento (IA) dos filmes secos para os graus de neutralização estudados com a DETA.

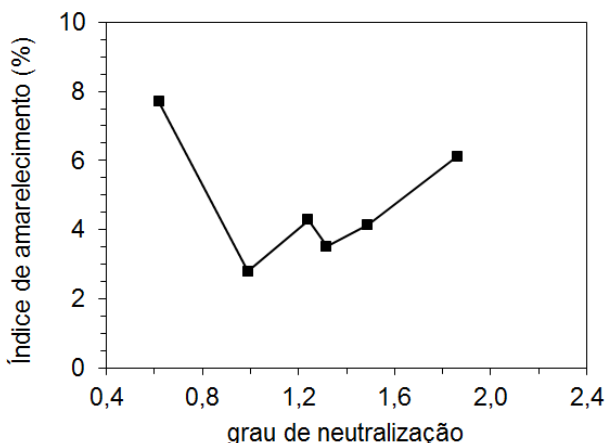


Figura 4.14 - Influência do grau de neutralização, com adição de DETA, no índice de amarelecimento dos filmes secos das MVPs.

Para uma neutralização baixa, o valor do índice de amarelecimento inicial foi o mais elevado, devido à combinação da cor amarelo-acastanhada do poliéster com a baixa opacidade do filme. O IA diminui para $n = 1$, devido à maior opacidade, mas acabou por aumentar significativamente até $n = 2$, devido à acumulação de amina.

Para verificar se o valor de IA para $n = 0,5$ estava associado à baixa opacidade das MVPs, sobreuseram-se filmes na mesma carta, para forçar o aumento de opacidade. Depois de cada nova camada secar, mediu-se a respetiva espessura seca, a opacidade e o IA. Os resultados são apresentados na Figura 4.15. O valor correspondente à espessura aplicada durante o teste de determinação do IA é 200 μm , o que corresponde ao terceiro ponto do gráfico. Como era previsto, o aumento de opacidade foi acompanhado pelo aumento do amarelecimento, devido à contribuição dos filmes que foram sendo sobrepostos. De realçar que a própria carta onde o filme é aplicado é amarelada, pelo que o ponto de partida foi de IA = 6,1 %.

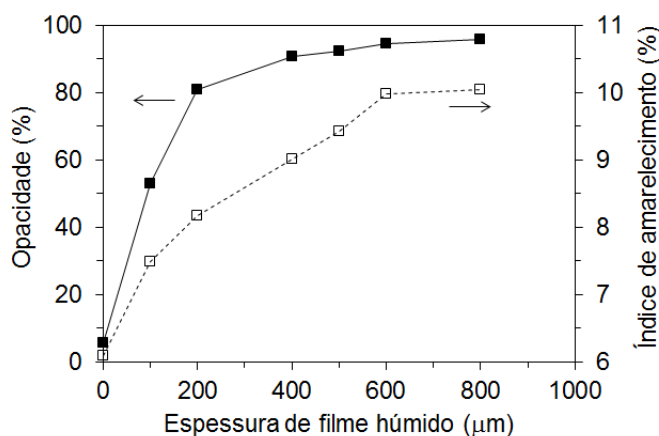


Figura 4.15 - Influência da espessura do filme seco de MVPs produzidas com DETA, para $n = 0,5$, na respetiva opacidade e índice de amarelecimento.

A Figura 4.14 mostra os valores de índice de amarelecimento medidos nos filmes secos de MVPs produzidas com as restantes aminas. Para os casos da DETA e TEA, o IA diminuiu com o aumento da neutralização. No caso da AEEA, a coloração amarela aumentou a partir do grau de neutralização 1, devido à diminuição de opacidade que se verificou neste caso.

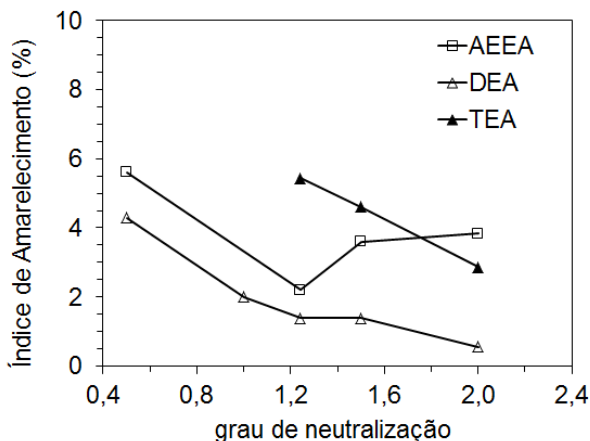


Figura 4.16 - Influência do grau de neutralização, pela adição de AEEA, DEA e TEA, no índice de amarelecimento dos filmes secos das MVPs.

No sentido de avaliar a tendência para o amarelecimento destes filmes foi realizada nova leitura do IA passados cerca de 2 e 3 meses. Os resultados são apresentados na Figura 4.17 e indicam que, para qualquer uma das aminas, os filmes apresentaram tendência para amarelecer ao longo do tempo. Não foi notório um efeito mais significativo com alguma das aminas.

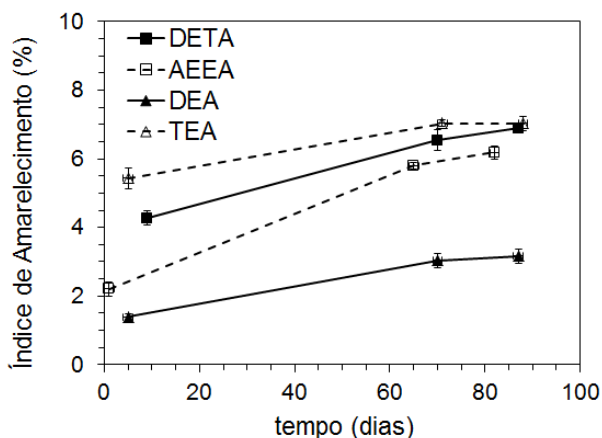


Figura 4.17 - Evolução do índice de amarelecimento (%) dos filmes de MVPs produzidos com as diferentes aminas para o grau de neutralização de 1,2, expostos à luz ambiente.

Esta tendência para o amarelecimento com o tempo poderá estar relacionada com a degradação das cadeias de poliestireno formadas aquando da reticulação. De facto, vários estudos sobre a degradação do poliestireno exposto à luz solar (radiação UV) fazem referência ao ganho de uma tonalidade amarela [20-22]. Este efeito pode ser evitado com o recurso a estabilizadores ou absorvedores de radiação UV.

4.6 Conclusões

A influência da presença da amina na síntese de MVPs foi estudada neste capítulo. O produto obtido foi caracterizado em termos de tamanho médio de partícula, morfologia das vesículas, opacidade dos filmes secos e amarelecimento.

A neutralização dos grupos carboxílicos terminais do poliéster pela amina contribui, não só para a absorção e estabilização das gotículas de água na fase orgânica (vesiculação interna), mas também para a estabilização da dispersão orgânica no meio aquoso. A presença de grupos hidroxilo na amina parece promover a sua migração para a superfície externa da gotícula orgânica, originando partículas mais pequenas (entre 2 e 5 μm) em toda a gama de graus de neutralização testados ($0,5 < n < 2,0$).

Para todas as aminas testadas, a opacidade dos filmes secos aumentou significativamente com a adição da amina, até um grau de neutralização de 1,2 devido ao aumento da absorção de água, maior estabilização W/O e consequente aumento de vesiculação na fase orgânica. Para este grau de neutralização, o maior valor de opacidade (razão de contraste = 91 %) foi obtido com a DEA. O valor mais baixo (razão de contraste = 82 %) foi obtido com a TEA, devido ao seu carácter menos básico, resultando numa má vesiculação.

Dependendo do tipo de amina, observaram-se diferentes comportamentos acima do grau de neutralização de 1,2. Com a DETA, a opacidade continuou a aumentar até atingir 98 %, para um grau de neutralização de 2. Isto não parece estar associado a melhorias na vesiculação (a morfologia das vesículas é consistentemente uniforme), mas a um decréscimo significativo no tamanho de partícula. Por outro lado, com a AEEA, a opacidade diminuiu acima do grau de neutralização de 1,2. Isto parece estar relacionado com o facto de a AEEA causar a dissolução hidrotrópica do poliéster na fase aquosa. A adição de DEA ou TEA levou à obtenção de partículas com má vesiculação interna mas com valores de opacidade razoáveis (acima do 80 %), porque foram obtidas partículas mais pequenas.

Apesar da adição da DETA ter levado ao maior valor de opacidade, a adição desta amina conduz aos filmes de MVPs mais amarelos, pelo que este fator deverá ser tomado em conta quando comparado o desempenho de diferentes aminas nas formulações atuais de tintas. No entanto, os filmes de MVPs apresentam a mesma tendência para amarelecer, independentemente da amina adicionada, podendo esta tendência estar relacionada com a degradação das cadeias de poliestireno, quando expostas à radiação UV.

Capítulo 5. Otimização das condições de cura

5.1 Introdução

Independentemente do processo de síntese adotado, a preparação das MVPs envolve uma etapa final de cura, durante a qual ocorre a reticulação envolvendo o poliéster insaturado e o estireno. Este processo foi explicado com detalhe na secção 1.2.3.

As dispersões curadas mediante as condições de referência apresentavam um odor agressivo, indicando que nem todo o estireno teria reagido. Esta foi uma das críticas do painel de avaliadores que acompanharam ensaios de incorporação de 9,6 % (m/m) de MVPs em tintas aquosas mate de interior e exterior. Estando a legislação associada aos limites de emissão de estireno em espaços interiores cada vez mais apertada [23] e, para que fosse apresentada uma alternativa rápida ao problema, foram testados tratamentos pós-cura às dispersões que serão descritos no início deste

Parte do conteúdo deste capítulo foi publicado em: Â. Dias, J. Machado, J. Moniz, A.M. Mendes and F.D. Magalhães, Effect of curing conditions on the properties of multivesiculated polyester particle dispersions, Polym. Eng. Sci. (2013) in press, DOI: 10.1002/pen.23571.

capítulo. Outras alterações foram também testadas, nomeadamente a substituição do iniciador de cura e a influência do momento em que este é adicionado à formulação.

A patente onde é descrita a formulação de referência [2] reporta que a cura é realizada à temperatura ambiente, sem agitação. O tempo de reação é mencionado como sendo “*overnight*” [2,10,11] o que é demasiado vago para um processo que se pretende industrializar. Esta falta de clareza levou à necessidade de realizar um trabalho mais detalhado para otimização dos parâmetros associados à etapa de cura, nomeadamente o tempo e temperatura de cura e a sua influência na opacidade dos filmes secos, distribuição do tamanho de partícula, viscosidade e estabilidade. Este último estudo é uma contribuição relevante para a compreensão do processo de síntese de partículas multivesiculadas.

5.2 Implementação de um tratamento pós-cura

O teste da implementação de um tratamento pós-cura surgiu da necessidade de diminuir o teor de estireno não reagido, devido não só ao cheiro distinto que conferia às tintas em que as MVPs foram incorporadas, mas também à conhecida toxicidade deste composto orgânico.

Ainda em relação à formulação de referência, optou-se primeiro por diminuir a ambiguidade das condições descritas na formulação da patente, definindo-se que a cura seria realizada a 25 °C, durante 8 h. Após essa etapa, foram implementados os seguintes tratamentos pós-cura:

- aquecimento da emulsão até 70 °C, mantendo-a a esta temperatura durante 15 horas, sob agitação. Segundo Moore e Feast [24], a quantidade de estireno residual pode ser reduzido até 0,01 %, deixando a emulsão a aquecer de 70 °C a 90 °C;
- adição de 0,1 % (g de iniciador/ g de estireno inicial) de um sistema iniciador (metabissulfito de sódio, MBS, e hidroperóxido de terc-butilo, HTB), sistema utilizado em emulsões estireno-acrílicas para consumir o monómero residual, durante 24 horas;

- adição de 0,1 % (g de iniciador/ g de estireno inicial) de MBS e HTB e aquecimento até 70 °C, durante 15 horas.

De salientar que foi também realizado um ensaio em branco, em que, após o período de cura, a dispersão foi deixada à temperatura ambiente durante 24 horas, sem qualquer tratamento adicional. Para os ensaios em que a dispersão foi aquecida, implementou-se agitação com um agitador de hélice, para uma melhor homogeneização da temperatura no interior do reator.

O estireno residual foi detetado e quantificado por GC-FID. A extração do estireno das dispersões foi realizada através da técnica de microextração em fase sólida (*solid phase micro-extraction* - SPME). Antes do período de cura, a concentração de estireno, calculada com base na quantidade adicionada durante a síntese das MVPs (concentração teórica) é de $1,1 \times 10^5$ ppm. Não foi quantificada a concentração de estireno após o período de cura.

Na Tabela 5.1 são apresentados os resultados obtidos para os ensaios em que foram implementados os tratamentos pós-cura.

Tabela 5.1 - Estireno residual (g de estireno/g de MVPs \times 100) após a implementação de várias condições de pós-cura. As condições de cura usadas previamente foram: 8 h, a 25 °C e sem agitação.

Condições da pós-cura				Estireno residual (ppm)
tempo	temperatura	agitação	Sistema iniciador adicional	
24 h	25 °C	0 RPM	-	$1,2 \times 10^4$
15 h	70 °C	250 RPM	-	$7,0 \times 10^3$
24 h	25 °C	0 RPM	0,1% MBS + 0,1% HTB	$5,3 \times 10^3$
15 h	70 °C	250 RPM	0,1% MBS + 0,1% HTB	$5,8 \times 10^3$

Para qualquer um dos ensaios em que as dispersões foram sujeitas a um tratamento pós-cura, houve uma diminuição mais pronunciada da quantidade de estireno livre na emulsão, do que quando a dispersão foi deixada à temperatura ambiente. No entanto, as dispersões em que foi adicionado um novo sistema de cura ficaram com um cheiro desagradável a HTB, mais pronunciado para o caso em que a dispersão ficou à temperatura ambiente.

Para o ensaio em que foi implementado um tratamento pós-cura a 70 °C, durante 15 horas, sem adição do novo sistema iniciador, avaliou-se a diminuição da concentração de estireno ao longo desse tempo. Para isso, foram retiradas amostras e determinada a concentração de estireno por reagir ao fim dos diferentes tempos de pós-cura.

Os resultados demonstraram que, cerca de 2 horas depois da dispersão estar a 70 °C, a concentração de estireno é já próxima da obtida ao fim de 15 horas. Ao fim de 30 minutos reagiu cerca de 80 % do estireno livre que existia no início do período de pós-cura. No final deste tratamento, as MVPs apresentavam um odor distintamente menos intenso.

A implementação de um tratamento pós-cura permitiu dar uma resposta rápida ao painel de avaliadores, tendo-se obtido uma explicação para o cheiro agressivo das tintas em que as dispersões tinham sido incorporadas. Os resultados dos testes de incorporação de MVPs em tintas estão descritos no capítulo 6.

A concentração final de estireno no final do tempo de pós-cura era, no entanto, ainda elevada. Além disso, a reação de cura (realizada a 25 °C) tinha uma duração de 8 horas pelo que juntar mais uma etapa aumentaria excessivamente o tempo de síntese completa de MVPs. Foi neste contexto que surgiu a necessidade de avaliar o aumento da temperatura de cura na concentração final de estireno livre. Na secção 5.4 é apresentado um estudo mais detalhado da otimização da temperatura, em que se concluiu que a partir de 2 horas de cura a 70 °C, a concentração de estireno residual estabiliza. Na Figura 5.1 é apresentada a evolução da concentração de estireno após 2 horas de cura a 70 °C, seguida de 2 horas de pós-cura, realizada com adição de dois sistemas de cura: metabissulfito de sódio (MBS) + hidroperóxido de terc-butilo (HTB) e ácido ascórbico (AA) + peróxido de hidrogénio (H₂O₂). Ambos os sistemas eram já utilizados pela Resiquímica para consumo do monómero residual em

emulsões estireno-acrílicas. A apresentação deste resultado tem como objetivo avaliar qual a relevância de efetuar um tratamento pós-cura quando a cura anterior é realizada a temperatura elevada.

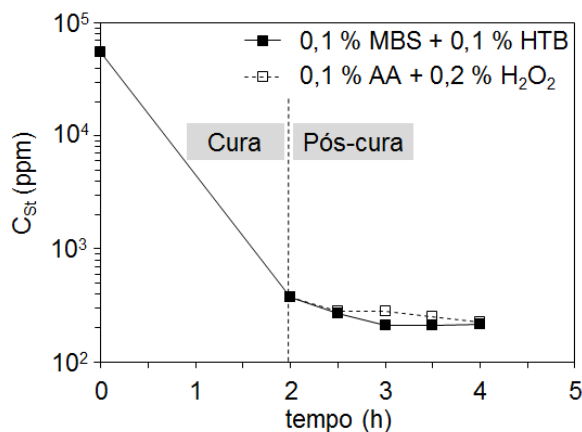


Figura 5.1 - Estireno residual presente nas MVPs durante 2 h de cura (70 °C e 250 RPM) e 2 h de pós-cura (70 °C, 250 RPM, com adição de 0,1 % MBS e 0,1 % HTB ou 0,1 % AA e 0,2 % de H₂O₂).

Ao fim de 2 horas de cura a 70 °C apenas ficou por reagir uma concentração de estireno de 370 ppm. A adição de qualquer um dos sistemas catalíticos testados possibilitou diminuir a concentração para os 220 ppm, após 2 horas a 70 °C, não existindo uma diferença significativa entre os resultados. Assim, conclui-se que a pós-cura contribuirá para uma redução marginal do estireno livre se a etapa de cura anterior for realizada a uma temperatura mais elevada. Conforme já referido, a questão da temperatura de cura será abordada com maior detalhe na secção 5.4 deste capítulo.

5.3 Forma de adição do sistema iniciador

Segundo a formulação de referência (ver secção 2.2), o sistema iniciador é adicionado depois de ser preparada a dupla emulsão W/O/W. A baixa eficiência da etapa de cura na conversão do estireno livre poderia estar associada à baixa solubilidade do

hidroperóxido de cumeno em água (1,5 g/100 ml). Desta forma, foi testada a adição do iniciador diretamente à mistura orgânica (poliéster, estireno e DETA), antes desta ser emulsionada na solução aquosa. Esta metodologia tinha já sido utilizada em algumas patentes referentes à síntese de MVPs [4,8,25].

Na Tabela 5.2 encontram-se os resultados de viscosidade e da opacidade dos filmes secos das dispersões curadas à temperatura ambiente, “overnight”, sem agitação, em que o iniciador de cura foi adicionado respetivamente à fase orgânica e à emulsão final.

Tabela 5.2 - Influência do instante em que o hidroperóxido de cumeno é adicionado na formulação na viscosidade de Brookfield (cP) e opacidade dos filmes secos das MVPs (%).

Instante em que o HPC é adicionado	Viscosidade de Brookfield, a 20 °C (cP)	RC (%)
Fase orgânica	605	79-88
Emulsão final	590	80

A altura em que o iniciador de cura é adicionado não altera a viscosidade das dispersões de MVPs. No entanto, os filmes das MVPs em que o iniciador foi adicionado à fase orgânica apresentavam uma espessura irregular, o que justifica a dispersão de valores obtidos nas leituras de RC (entre 79 % e 88 %).

Pela análise da distribuição de tamanhos de partícula das mesmas dispersões (Figura 5.2) verificou-se que existia uma nova banda de tamanhos maiores (máximo em 13 µm) quando o hidroperóxido de cumeno foi adicionado diretamente à fase orgânica.

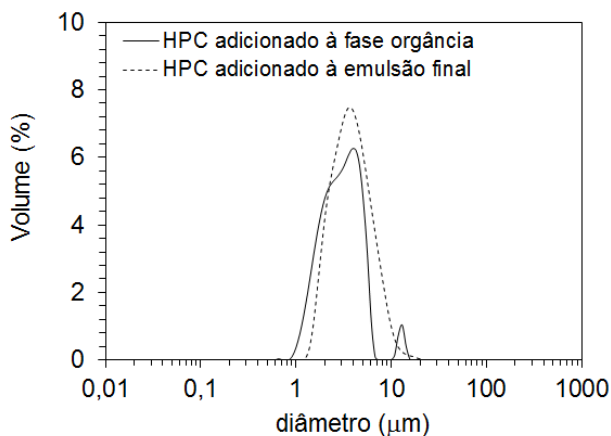


Figura 5.2 - Influência do instante em que é adicionado o hidroperóxido de cumeno (HPC) na distribuição de tamanhos de partícula das MVPs curadas nas condições de referência.

Analisada também a estabilidade das emulsões após 1 semana em repouso, à temperatura ambiente, verificou-se que ambas apresentavam o mesmo valor de sinerese e que não tinham sedimento.

Uma vez que a adição do iniciador à fase orgânica originou filmes heterogêneos e introduziu uma alteração na distribuição de tamanhos de partículas, esta abordagem foi abandonada, não tendo chegado a ser quantificado o teor de estireno residual após a cura.

5.4 Efeito da temperatura e tempo de cura

Conforme discutido anteriormente, uma temperatura de cura superior à usada na formulação de referência (temperatura ambiente), permitirá uma redução do teor de estireno livre. Nesta secção as implicações da variação da temperatura e tempo de cura dão analisadas com maior detalhe.

As temperaturas de cura testadas foram 25 °C, 40 °C, 60 °C, 70 °C e 80 °C. As emulsões W/O/W foram preparadas sempre segundo a metodologia descrita no capítulo 2. No final de cada hora de cura foi recolhida do reator uma amostra líquida, sendo depois arrefecida, até 20 °C. Foi então medida a opacidade dos respetivos filmes secos, o tamanho de partícula e a viscosidade das amostras. Estas propriedades são a seguir analisadas em separado. O tempo de cura foi limitado a um máximo de 5 horas.

Opacidade dos filmes secos

A opacidade dos filmes secos de MVPs resulta da presença das múltiplas vesículas que contêm ar no interior das partículas. Assim, se a dispersão é aplicada num substrato, antes da etapa de cura, é obtido um filme translúcido de poliéster não vesiculado (Figura 5.3a e Figura 5.3b). Por outro lado, depois da etapa de cura, a dispersão dá origem a um filme opaco de partículas sólidas e bem individualizadas (Figura 5.3c e Figura 5.3d). A vesiculação interna é visível na Figura 5.3d - uma imagem de SEM de um filme que foi fraturado em azoto líquido. Neste caso, foram obtidas vesículas esféricas distribuídas uniformemente e separadas por paredes finas de poliéster.

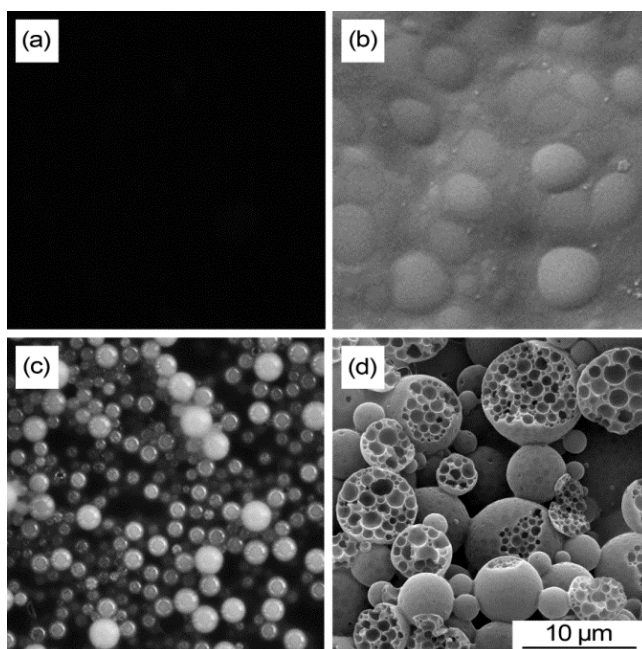


Figura 5.3 - Microscopia de refletância (ampliação 500x, imagens a e c) e imagens de SEM (ampliação 6000x, imagens b e d) dos filmes secos de MVPs aplicados num substrato preto. As imagens a e b mostram um filme transparente de uma dispersão não curada. As imagens c e d mostram um filme opaco de uma dispersão curada.

O efeito opacificante só é possível se as partículas se tornarem suficientemente rígidas, ao ponto de preservarem a estrutura interna vesiculada e não coalescerem durante o processo de secagem. A Figura 5.4a mostra uma imagem de SEM representativa da superfície de filmes secos de MVPs, obtidos a partir de amostras recolhidas ao longo da reação de cura a 25 °C. Os filmes foram secos num exsiccador, à temperatura ambiente, sob vácuo. A Figura 5.4a apresenta o resultado obtido antes da adição do sistema iniciador da cura, onde se pode ver um filme de poliéster coalescido. Este filme era transparente a olho nu. 20 minutos após a adição do sistema iniciador (Figura 5.4b) começaram-se a formar algumas partículas, ainda envolvidas numa massa de polímero coalescido. Embora este filme fosse maioritariamente translúcido, já era possível observar alguma opacidade. O aparecimento de partículas individualizadas foi visível após 30 min de cura (Figura

5.4c). Os orifícios na superfície das partículas foram, provavelmente, o resultado de colapsos das paredes finas das vesículas, que ocorreram durante o processo de secagem. Apenas depois de mais de 1 hora de cura as partículas ficaram completamente individualizadas (Figura 5.4d). A massa que se observa nas regiões inter-particulares já não corresponde a poliéster não reticulado, mas aos estabilizantes da dispersão (PVA e HEC). O filme ficou uniformemente opaco.

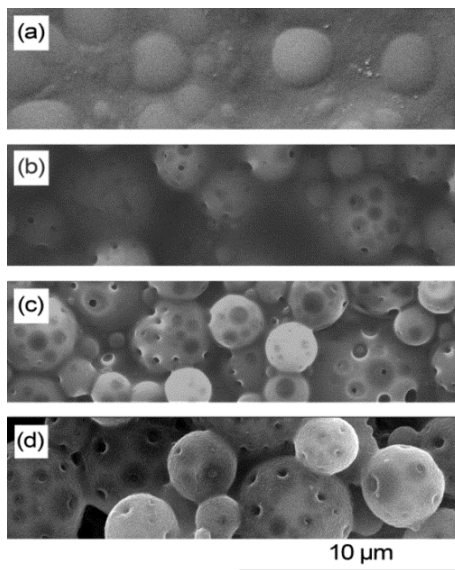


Figura 5.4 - Imagens SEM (ampliação 6000x) de filmes de MVPs, curados a 25 °C, para diferentes tempos de cura: a) antes da cura; b) 20 min; c) 30 min; d) 2h.

Um resultado bem diferente foi obtido para o caso das MVPs curadas a 70 °C. As imagens de SEM dos filmes obtidos 10 min após a adição do sistema iniciador mostravam já partículas vesiculadas bem formadas e individualizadas.

A Figura 5.5 apresenta as opacidades dos filmes secos das amostras curadas a diferentes temperaturas e recolhidas a tempos de cura superiores a 1 hora, inclusive. Para as MVPs curadas a 25 °C e 40 °C (Figura 5.5a) as opacidades mostraram uma tendência irregular e uma grande dispersão de resultados ao longo do tempo de cura. A média dos valores de RC variou entre 81 % e 86 %. Por outro lado, as MVPs curadas a temperaturas mais elevadas (Figura 5.5b) resultaram em filmes

consistentemente mais opacos, imediatamente após 1 hora de cura. Os valores máximos obtidos foram cerca de 88 %, pelo menos 5 % acima do anterior conjunto de valores. É necessário realçar que esta diferença na opacidade dos filmes era detetável a olho nu. A dispersão dos resultados apresentados na Figura 5.5b é menor do que no caso anterior, o que é consistente com o facto dos filmes secos serem mais homogêneos.

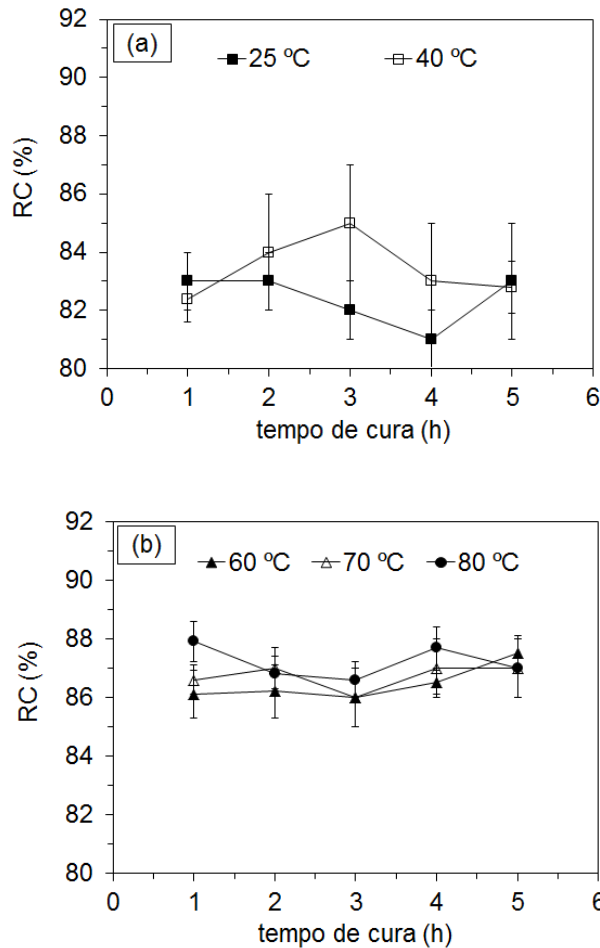


Figura 5.5 - Opacidade do filme seco (razão de contraste, RC) em função do tempo de cura, para diferentes temperaturas de cura: a) $T = 25\text{ °C}$ e 45 °C ; b) $T = 60\text{ °C}$, 70 °C e 80 °C . As barras de erro representam os desvios padrão calculados com base em leituras realizadas em três cartas de opacidade, sendo que em cada carta foram realizadas, pelo menos, três leituras.

A opacidade dos filmes de MVPs foi novamente medida após as dispersões terem ficado em repouso durante uma semana à temperatura ambiente. Na Tabela 5.3 encontram-se os resultados obtidos. De notar que as distribuições do tamanho de partícula de todas as dispersões se mantiveram inalteradas durante esse período.

Para as MVPs curadas a 25 °C e 40 °C, as razões de contraste aumentaram de 83 ± 2 % para 88 ± 1 % depois do período de repouso, tornando-se similares aos valores obtidos imediatamente após as curas realizadas acima de 60 °C. Isto indica que quando a cura foi realizada a 25 °C e 40 °C, 5 horas de reação não terá sido suficiente para uma completa reticulação da fase orgânica. Durante a secagem dos filmes terá ocorrido a coalescência e/ou deterioração da estrutura interna vesiculada das partículas, limitando o efeito de opacidade. Durante uma semana em repouso, a reticulação do poliéster terá prosseguido e o desempenho dos filmes de MVP igualou os obtidos para as MVPs curadas a temperaturas superiores.

Tabela 5.3 - Influência da temperatura de cura na opacidade dos filmes secos (razão de contraste - RC), para os filmes aplicados logo após o tempo de cura e após 1 semana à temperatura ambiente. Os valores dos desvios padrão encontram-se entre parêntesis.

	Temperatura de cura				
	25 °C	40 °C	60 °C	70 °C	80 °C
RC imediatamente depois da cura	83 (2)	82,8 (0,9)	87,5 (0,6)	87 (1)	88 (1)
RC após 1 semana à temperatura ambiente	88 (1)	88 (1)	87,9 (0,9)	88,0 (0,5)	87,9 (0,5)

Distribuição do tamanho de partícula

As distribuições do tamanho de partícula (DTP) das MVPs produzidas a cada uma das temperaturas de cura estudadas são apresentadas na Figura 5.6. A sobreposição das curvas indicou que a temperatura de cura não afeta o tamanho de partícula.

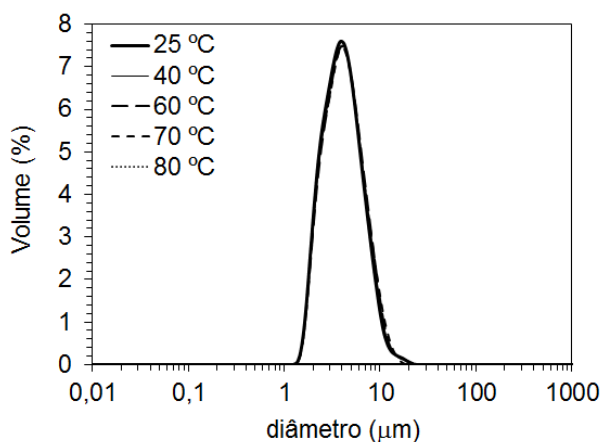


Figura 5.6 - Influência da temperatura de cura na distribuição do tamanho de partícula (μm).

A Figura 5.7 apresenta a evolução da DTP ao longo do tempo de cura, quando a temperatura da reação foi de 25 °C. Da mesma forma, não existe uma diferença significativa entre a distribuição das gotículas de poliéster dispersas no meio aquoso, antes de ser iniciada a etapa de cura (curva referente ao instante “0 h” na Figura 5.7) e a dispersão final de partículas curadas.

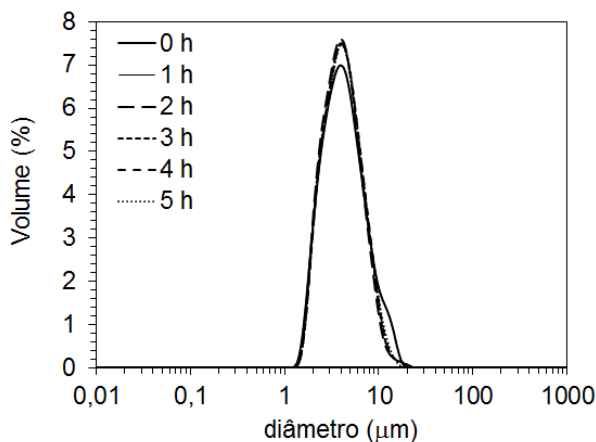


Figura 5.7 - Influência do tempo de cura na distribuição do tamanho de partícula (μm) para a temperatura de cura de 25 °C.

Viscosidade

A viscosidade das dispersões de MVPs é uma propriedade importante, considerando que se pretende a incorporação em formulações de tintas aquosas. A viscosidade foi medida no final de cada hora de cura, para todas as temperaturas estudadas (Figura 5.8), recolhendo-se para isso 40 ml de amostra através de uma das aberturas da tampa do reator, usando uma pipeta graduada. Em todos os casos, as amostras recolhidas foram imersas e termostalizadas num banho de água a 20 °C. A viscosidade de Brookfield foi medida imediatamente a seguir à estabilização da temperatura da dispersão. A viscosidade das dispersões antes do início da reação de cura, era cerca de 450 cP ± 24 cP, a 20 °C.

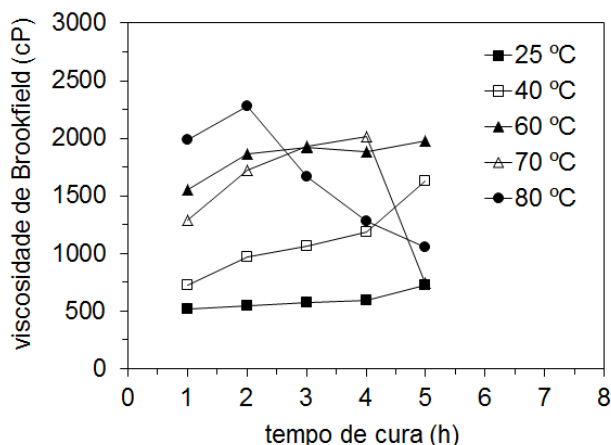


Figura 5.8 - Influência da temperatura de cura na viscosidade de Brookfield das dispersões ao longo do tempo de cura. As viscosidades foram medidas a 20 °C.

De acordo com a Figura 5.8, após 1 hora de cura a 25 °C a viscosidade era de 500 cP, muito próxima do valor inicial. Por outro lado, para as temperaturas de cura superiores, a viscosidade aumentou significativamente, estando próxima de 2000 cP para a temperatura 80 °C. Para 25 °C e 40 °C a viscosidade mostrou tendência para aumentar ao longo do período de cura. Este efeito foi mais evidente para 40 °C. Para 60 °C, depois de um primeiro ligeiro aumento, a viscosidade manteve-se praticamente constante a partir das 2 h. Para 70 °C e 80 °C, por outro lado, a viscosidade acabou por diminuir significativamente após 4 horas e 2 horas de reação de cura,

respetivamente. Notam-se assim dois comportamentos peculiares neste sistema: 1) aumento da viscosidade da dispersão com a temperatura de cura, para 1 hora de reação; 2) forte diminuição da viscosidade depois de um determinado tempo de cura, quando a reação se dá a temperaturas elevadas. A interpretação destas observações não é evidente pelo que serão discutidas com algum detalhe. Note-se que as evoluções da viscosidade ao longo da cura para as diferentes temperaturas foram reproduzidas em ensaios subsequentes.

A viscosidade da fase contínua de uma dispersão aquosa de gotículas orgânicas, com concentrações baixas a moderadas, pode ser influenciada por fatores como temperatura, fração volúmica da fase dispersa, tamanho médio e distribuição de tamanho das gotículas, força iónica, interação entre as gotículas e concentração dos polímeros solúveis na fase contínua e adsorvidos na camada superficial [26,27]. A viscosidade da fase contínua não será um fator determinante, uma vez que as condições de corte utilizadas durante as medições de viscosidade não são suficientes para causarem a transferência de quantidade de movimento no interior das gotículas, podendo estas ser aproximadamente descritas como partículas rígidas [27].

Foi mostrado anteriormente que a distribuição do tamanho de gotícula não varia ao longo do processo de cura, qualquer que seja a temperatura. Consequentemente, esta não será a causa para as variações observadas na viscosidade. Outro fator possível poderá ser a variação da espessura da camada de polímeros adsorvidos na superfície das gotículas (colóides protetores), resultante do aumento da temperatura. Isto terá aumentado a fração volúmica efetiva da fase dispersa, aumentando assim a viscosidade [26]. O PVA é conhecido por apresentar maior tendência para adsorção à superfície e formar camadas espessas à medida que a temperatura aumenta [27]. Isto justifica-se pela alteração da conformação das cadeias na camada adsorvida, que se vão orientando linearmente em direção ao meio aquoso externo. No entanto, as viscosidades apresentadas na Figura 5.8 foram todas medidas a 20 °C, pelo que o efeito da espessura da camada adsorvida já teria sido revertido. Desta forma, o aumento de viscosidade com a temperatura e tempo de cura e a diminuição final observada para as temperaturas de 70 °C e 80 °C, não poderão ser explicados por esta hipótese.

A dissolução do poliéster na fase aquosa induzida pelo aumento da temperatura poderá ter contribuído para o aumento de viscosidade mas, tal como na hipótese anterior, a evolução dos valores de viscosidade não é integralmente explicada.

A Figura 5.9 mostra como a viscosidade evoluiu quando se repetiu o procedimento de cura a 70 °C, mas para as diferentes possibilidades de interação entre os componentes que compõem o sistema durante a etapa de cura. A evolução da viscosidade nas condições de cura padrão corresponde ao ensaio A. Quando a amina neutralizante foi retirada da formulação, apenas a mistura poliéster/estireno foi emulsionada e curada no sistema de coloides (ensaio B). A viscosidade não se alterou durante todo o processo de cura, remetendo para o facto de que a sua presença ser necessária para o aumento da viscosidade. Emulsionando apenas a amina no sistema de coloides e curando a mistura resultante nas condições de referência (ensaio C), a viscosidade também não se alterou, pelo que a interação amina/coloides/sistema de iniciação de cura, por si só, não justificaria o aumento de viscosidade. Verificou-se ainda se o comportamento da viscosidade seria devido à interação entre o sistema iniciador (hidroperóxido de cumeno, sulfato de ferro e amina) e os colóides protetores, sem que a fase orgânica fosse adicionada à fase aquosa. Ao longo das 5 horas de cura, tal como nos casos anteriores, a viscosidade manteve-se constante (~10 cP).

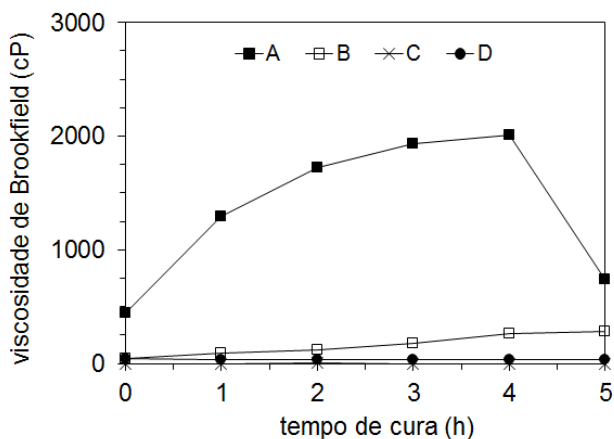


Figura 5.9 - Evolução da viscosidade ao longo de 5 horas a 70 °C, dos ensaios: A - emulsão preparada nas condições de referência; B - poliéster e estireno emulsionados na fase aquosa; C - amina misturada na fase aquosa; D - fase aquosa.

A interação inter-particular promovida pela reação de cura pareceu ser a interpretação mais razoável dos resultados de viscosidade. A velocidade da reação de cura aumenta com a temperatura. No início da reação, as gotículas tornam-se uma massa “pegajosa” de polímero reticulado, inchado pelo monómero (estireno).

Independentemente da presença de colóides protetores à superfície, as colisões entre as gotículas orgânicas originam uma aglomeração temporária. Isto resulta no aumento de viscosidade, não só porque a retenção de água entre as partículas aumenta a fração volúmica da fase dispersa, mas também porque a energia é dissipada à medida que os aglomerados são quebrados [26]. Não ocorre coalescência das gotículas uma vez que a viscosidade da fase orgânica parcialmente reticulada está a aumentar. Para uma extensão de reticulação suficientemente elevada, esta etapa de “pegajosidade” das gotículas termina e a viscosidade da fase contínua diminui, dado as colisões entre as partículas, entretanto suficientemente rígidas, tornarem-se maioritariamente elásticas.

Esta hipótese implica que quando a cura foi realizada a 25 °C ou 40 °C a etapa em que as partículas estavam “pegajosas” (*sticky phase*, na terminologia usada na polimerização em suspensão) ainda não teria terminado após 5 horas de cura e, conseqüentemente, a viscosidade da dispersão continuou a aumentar. Esta explicação é consistente com os resultados de opacidade apresentados anteriormente. As MVPs curadas a baixas temperaturas resultaram em filmes secos com opacidades baixas, provavelmente devido à cura estar ainda incompleta, como foi discutido.

A viscosidade das dispersões preparadas às diferentes temperaturas de cura foi medida novamente, após repouso durante uma semana à temperatura ambiente. As medições foram realizadas a 20 °C, antes e depois da agitação mecânica (10 min a 500 rpm) e são apresentados na Figura 5.4.

Tabela 5.4 - Influência da temperatura de cura na viscosidade de Brookfield (cP) das dispersões de MVPs, 1 semana depois da cura.

Viscosidade de Brookfield:	Temperatura de cura				
	25 °C	40 °C	60 °C	70 °C	80 °C
Antes da agitação	> 20000	12850	2760	550	950
Após agitação	> 20000	8970	2170	610	1120

Após uma semana em repouso, as dispersões que foram curadas a 25 °C e 40 °C apresentaram viscosidades muito elevadas e uma consistência tipo “gel”. A agitação tornou as dispersões mais fluidas, embora estas se mantivessem bastante viscosas. Por outro lado, as dispersões curadas a 60 °C, 70 °C e 80 °C apresentaram valores de viscosidade semelhantes aos obtidos imediatamente depois da cura. Isto reforça a ideia de que a reação de cura realizada a baixas temperaturas não estava completa, tendo havido um processo de pós-cura que correspondeu ao período de repouso. Como consequência, a dispersão gelificou, o que traz consequências negativas para o seu processamento e incorporação em formulação de tintas.

Estireno residual

A concentração de estireno residual foi quantificada para a temperatura de cura de 70 °C (Figura 5.10).

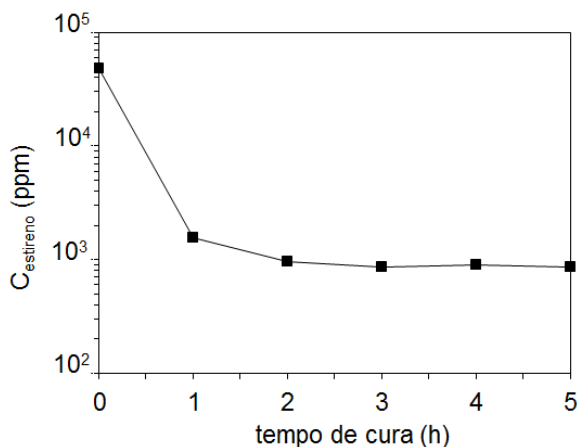


Figura 5.10 - Estireno residual presente na dispersão de MVPs ao longo do tempo de cura, a 70 °C.

Logo após 2 horas de cura a concentração de estireno livre na dispersão diminuiu 98 % relativamente à concentração inicial. Tempos de reação superiores não contribuíram para uma diminuição quantificável de estireno.

5.5 Conclusões

A formulação que foi tomada como referência para a produção de MVPs descreve que a etapa de cura decorre à temperatura ambiente, sem agitação, durante um período definido como “*overnight*”. Quando estas condições foram reproduzidas, a dispersão final apresentava um odor agressivo associado à presença de estireno residual.

A primeira abordagem seguida para aumentar a eficiência desta etapa foi a implementação de um tratamento pós-cura. Foi interessante verificar que, elevando a temperatura para 70 °C e deixando a dispersão sob agitação durante 15 horas, obteve-se uma concentração de estireno substancialmente menor (cerca de 5×10^3 ppm) do que no caso em que a dispersão permaneceu à temperatura ambiente. Para além disso, 2 horas seriam suficientes para que fosse atingida essa concentração. As MVPs resultantes ficaram com um odor distintamente menos intenso.

Embora a implementação de um tratamento pós-cura tivesse sido um bom indicador da necessidade do aumento da eficiência da etapa de cura, uma abordagem relevante no âmbito deste trabalho foi o estudo do efeito da temperatura e da duração da própria etapa de cura nas propriedades do produto final nomeadamente, na opacidade dos filmes secos, distribuição do tamanho de partícula, viscosidade e estabilidade das dispersões.

Aumentando a temperatura de cura de 25 °C para 60 °C, 70 °C ou 80 °C foram obtidos filmes de MVPs com boa opacidade, logo após 1 hora de cura. Além disso, a cura às temperaturas mais altas melhorou a estabilidade das dispersões, eliminando a tendência para estas gelificarem após ficarem em repouso durante 1 semana à temperatura ambiente. Uma análise mais pormenorizada da reação de cura a 70 °C revelou que, em apenas 2 horas, a concentração de estireno diminuiu 98 % pelo que estas condições foram adotadas para o processo de produção das MVPs, diminuindo a ambiguidade das condições nesta etapa do processo.

Esta opção de implementar novas condições de cura no processo de síntese das MVPs, além de reduzir o tempo de reação e concentração de estireno livre na emulsão, garantiu a obtenção de partículas rígidas e individualizadas com uma estrutura interna vesiculada e sem tendência para coalescência (quer das partículas, quer das vesículas). Um resultado também interessante neste trabalho foi o de verificar que a distribuição de tamanho de gotícula/partícula é igual antes e depois do período de cura, independentemente da temperatura de cura implementada.

O aumento da temperatura de cura foi, de facto, uma alteração-chave no desenvolvimento deste trabalho, tornando viáveis outras abordagens importantes na compreensão do processo de produção das MVPs, nomeadamente a influência dos parâmetros do processo, tema desenvolvido no capítulo 3, e a influência do tipo de amina adicionada, tema desenvolvido no capítulo 4.

Capítulo 6. Incorporação em tintas

6.1 Introdução

Na indústria das tintas, os pigmentos contribuem não só para a durabilidade dos filmes de tinta mas também para as propriedades óticas finais nomeadamente, a opacidade, o brilho e a cor [28, 29]. Em formulações de tintas brancas, o pigmento branco mais utilizado é o dióxido de titânio devido à sua excelente capacidade de dispersar a luz visível. Por razões estruturais, tem um índice de refração superior a qualquer um dos pigmentos brancos disponíveis no mercado e conseqüentemente, um custo também superior [30,31]. Como já foi contextualizado na secção 1.3.2, a indústria de tintas tem particular interesse na redução deste pigmento nas suas formulações e as MVPs apresentam-se como uma boa alternativa. Outro aspeto importante relacionado com a introdução de intensificadores de opacidade reside na possível alteração do brilho final da tinta uma vez que a incorporação de partículas de menor tamanho possibilita a obtenção de uma superfície mais uniforme e, conseqüentemente, com maior brilho. Isso justifica que partículas multivesiculadas com 0,5 μm de diâmetro sejam sugeridas

para tintas de elevado brilho, 4-10 μm em tintas com efeito mate, e acima dos 40 μm em tintas com efeitos especiais [12].

Ao longo deste trabalho de doutoramento foram efetuados testes de avaliação do desempenho de MVPs em tintas. A incorporação foi realizada em tintas de base aquosa, uma de alta qualidade com concentração de pigmento em volume (CPV) acima da concentração crítica (CPVC) e outra, de menor qualidade, com elevado CPV. No primeiro caso, a formulação original já incluía uma dispersão comercial de partículas monovesiculadas, pelo que a avaliação do desempenho das MVPs foi avaliada por substituição direta dessas partículas. No segundo caso avaliou-se a redução da percentagem de TiO_2 utilizado na tinta com recurso a uma ferramenta de planeamento de experiências. Além da opacidade dos filmes de tinta, foram avaliadas outras propriedades como a viscosidade, brilho, índices de amarelecimento e de brancura e resistência à esfrega (húmida e seca).

Os ensaios de incorporação em tintas foram realizados na fase inicial do desenvolvimento deste trabalho, não tendo chegado a ser testadas as MVPs após otimização do processo de síntese.

6.2 Métodos de caracterização das tintas

6.2.1 Determinação do pH

A determinação eletrométrica do pH foi realizada a 23 $^{\circ}\text{C}$, usando um elétrodo com membrana de vidro como sensor. O equipamento foi previamente calibrado com uma solução tampão alcalina (pH=10).

6.2.2 Determinação da viscosidade ICI

A viscosidade dinâmica a um gradiente de velocidade elevada (viscosidade ICI) foi determinada a 23 $^{\circ}\text{C}$, utilizando um viscosímetro cone e prato. Foram realizadas 3

determinações para cada tinta e o resultado dado pelo aparelho vem expresso em poise (1 poise = 10^{-1} Pa.s).

6.2.3 Determinação da viscosidade de Stormer

O método deste teste consiste na medição da viscosidade em Unidades Krebs (UK) no sentido de avaliar a consistência das tintas e revestimentos, utilizando um viscosímetro do tipo Stormer. As medições foram realizadas com a tinta a 23 °C.

6.2.4 Determinação do brilho

Este teste determina o brilho de uma tinta para vários ângulos de luz incidente (20°, 60° e 85°). Para tintas mate, o brilho é medido a um ângulo de 85°. À medida que a tinta a caracterizar tem maior brilho, a determinação do brilho é realizado com um ângulo de incidência menor. Para as tintas com brilho elevado, o ângulo aplicado é de 20°. Foi aplicado um filme de tinta com 150 µm de espessura húmida numa placa de vidro com as dimensões 150 mm x 100 mm, previamente desengordurada. O filme foi deixado secar à temperatura ambiente, durante 24 horas. O brilho foi determinado por um medidor de brilho e o resultado vem expresso em unidades de brilho (U.B.). São realizadas três leituras ao longo do filme aplicado, em que a diferença entre os valores não pode exceder 5 % de diferença relativa.

6.2.5 Determinação da razão de contraste, índice de amarelecimento e índice de brancura

O teste de determinação da razão de contraste (RC) foi já descrito no capítulo 2, aquando da descrição dos métodos de caracterização das MVPs (ver secção 2.3). O teste de obtenção do índice de brancura (IB) é semelhante ao do índice de amarelecimento (IA), descrito na mesma secção do capítulo 2. De salientar que, neste caso, os filmes de tinta foram aplicados em cartas Leneta (com a referência 2C).

6.2.6 Determinação da resistência à esfrega húmida

Este teste permite determinar a resistência à abrasão do filme de tinta, por medição do aumento de brilho (a 85°), após abrasão com uma escova onde está colocado um pano de gaze embebido numa solução de 1 % (m/m) de um detergente. O filme de tinta é aplicado com uma espessura húmida de 180 µm e após uma semana a secar, são feitas determinações de brilho ao longo da película e a respetiva média (brilho inicial). A carta é depois colocada no equipamento de resistência à esfrega. Coloca-se 10 ml da solução de um detergente por todo o filme de tinta e, em cada 400 ciclos de abrasão, é colocada 2 ml da solução. O teste termina aos 2000 ciclos ou quando uma quantidade significativa de película é removida. A carta é depois retirada do equipamento e lavada cuidadosamente em água corrente. Depois de uma secagem de 16 horas efetuam-se novas leituras de brilho e a respetiva média (brilho final), ao longo da película de tinta sujeita à abrasão. Calcula-se o ganho de brilho da película em relação ao brilho inicial e o resultado é expresso em percentagem.

6.2.7 Determinação da resistência à esfrega seca

A aplicação e secagem da tinta segue as condições descritas no teste de resistência à esfrega húmida. A abrasão é realizada com o pano de gaze seco e a tinta é sujeita a 500 ciclos. A carta é depois retirada e limpa-se a película de tinta com papel absorvente e são realizadas novas leituras de brilho (a 85°) ao longo do filme. O resultado indica a percentagem de brilho ganho pelo filme, em relação ao brilho que tinha inicialmente.

6.3 Incorporação das MVPs numa tinta aquosa mate com CPV > CPVC

O potencial das MVPs como agente opacificante e agente mateante foi inicialmente testado numa tinta aquosa de elevada qualidade, formulada com um ligante vinílico, destinada à pintura de paredes em interior e exterior e com um CPV acima do valor crítico (CPVC). O acabamento mate profundo desta tinta permite-lhe disfarçar pequenas imperfeições das paredes.

A tinta é formulada com compostos inorgânicos (na forma de pó) e orgânicos (na maioria, dispersões aquosas). Os componentes em pó são o TiO_2 e cargas, que incluem carbonato de cálcio e silicatos. Os compostos orgânicos são o ligante, dispersantes, coalescentes, espessantes e aditivos (anti-espuma, estabilizador de pH e biocidas). Na sua formulação original, esta tinta já inclui uma dispersão aquosa de partículas monovesiculadas comerciais, com tamanho médio de partícula de $0,4 \mu\text{m}$ [16].

A incorporação das MVPs na formulação foi realizada mediante a substituição, em massa, das partículas monovesiculadas opacificantes (Produto A), com um teor de sólidos de 30 % (m/m) [16] pelas MVPs, com um teor de sólidos de 24 % (m/m).

Na Tabela 6.1 é apresentada a composição da tinta padrão (TP) e da tinta em que foram incorporadas as MVPs.

Tabela 6.1 - Formulação da tinta padrão (tinta de base aquosa mate de alta qualidade de interior/exterior) e respectivas alterações quando foram incorporadas MVPs.

Componente da tinta	% (m/m)	
	Tinta padrão	Tinta com MVPs
Água	24,3	22,4
TiO ₂	18,0	18,0
Cargas	24,3	24,3
Produto A	7,7	-
MVPs	-	9,6
Ligante	20,0	20,0
Outros aditivos (dispersantes, coalescentes, espessantes)	5,7	5,7

6.3.1 Incorporação de MVPs com baixa opacidade

Usaram-se MVPs #1 preparadas no âmbito deste trabalho e provenientes de um único lote enviado por um fabricante de tintas sul-africano (designadas aqui como “MVPs SA”), ambas produzidas mediante o processo em 1 etapa descrito na referência [2]. A caracterização das MVPs #1 e das MVPs SA incorporadas na tinta é apresentada na Tabela 6.2. É importante referir que, nesta fase do trabalho, o processo de síntese de MVPs não se encontrava ainda bem estabelecido e existiam problemas de reprodutibilidade. Por esta razão as MVPs #1 aqui descritas apresentam alguns desvios às características descritas na secção 3.2, referentes às MVPs de referência.

Tabela 6.2 - Caracterização das MVPs produzidas mediante este trabalho (MVPs #1) e enviadas por um fabricante de tintas sul-africano (MVPs SA).

MVPs	#1	SA
RC (%)	81	91
IA (%)	5,0	0,2
Viscosidade de Stormer (UK)	74	101
Viscosidade de Brookfield (cP)	2190	3800
Brilho (a 85°)	5,1	2,9
TMP (µm)	6,0	11,6

Na Tabela 6.3 são apresentados os resultados das características da tinta, consideradas mais relevantes, nomeadamente, viscosidade de Stormer, razão de contraste (RC), índice de amarelecimento (IA) e brilho (a 85°).

Tabela 6.3 - Resultados de caracterização da tinta aquosa de alta qualidade de interior/exterior (TP) em que foram incorporadas 9,6 % (m/m) de MVPs produzidas no âmbito deste trabalho (MVPs #1) e MVPs enviadas por um fabricante de tintas sul-africano (MVPs SA).

Tinta	Viscosidade Stormer (UK)	RC (%)	IA (%)	Brilho a 85° (U.B.)
TP	109	94,5	1,1	3,3
+ MVPs #1	110	91,9	1,9	1,9
+ MVPs SA	117	92,2	1,3	1,5

A incorporação de MVPs na formulação, em substituição do Produto A, levou à diminuição da opacidade dos filmes secos de tinta, podendo tal facto estar relacionado com: 1) maior tamanho das MVPs usadas em relação às partículas monovesiculadas

presentes formulação original ($TMP_{\text{Produto A}} = 0,4 \mu\text{m}$) e consequente diminuição do desempenho das partículas de TiO_2 ; 2) estrutura interna das MVPs menos eficaz na dispersão da luz do que a estrutura monovesiculada do Produto A. Não se observou uma diferença muito significativa entre as MVPs #1 e as MVPs SA em termos de razão de contraste.

Embora as MVPs SA tenham um índice de amarelecimento (IA) francamente inferior ao das MVPs #1, quando incorporadas na tinta, esta diferença de valores (1,9 e 1,3, respetivamente) não é notória a olho nu.

Em ambos os casos foram obtidas tintas com menor brilho do que a TP. Para a tinta com MVPs SA este resultado é justificado pelo TMP das partículas incorporadas ser superior, levando a superfícies finais menos lisas [32]. De salientar que a tinta com MVPs SA ficou com uma viscosidade mais elevada, embora com a incorporação de qualquer tipo de MVPs fossem obtidas tintas com um aspeto gelificado.

Os resultados obtidos foram importantes para confirmar o poder mateante da utilização de MVPs, sugerindo o facto de que deveriam ser produzidas partículas maiores ($> 6 \mu\text{m}$) para realçar esse acabamento final. Além disso, considerou-se importante prosseguir a otimização do processo de síntese de MVPs, dando destaque à compreensão e resolução de problemas como a tendência das dispersões de MVPs gelificarem com o tempo, os valores baixos de opacidade de filmes secos e a falta de reprodutibilidade do processo de síntese.

6.3.2 Incorporação de MVPs com elevada opacidade

Uma vez obtida a reprodutibilidade das propriedades finais das MVPs de referência (ver caracterização na secção 3.2), agora com uma opacidade de 90 %, considerou-se importante repetir os testes de incorporação na formulação da tinta aquosa mate com $CPV > CPVC$. As características mais importantes destas versões de MVPs encontram-se na Tabela 6.4 e serão úteis na discussão dos resultados descritos mais à frente. De salientar que foram curadas à temperatura ambiente, durante a noite. Quando implementado o tratamento pós-cura, esse tempo foi reduzido para 8 horas.

Tabela 6.4 - Caracterização das versões de MVPs utilizadas nos testes de incorporação numa tinta mate para interior/exterior de alta qualidade.

MVPs	Alteração à formulação de referência*	RC (%)	IA (%)	Viscosidade de Brookfield (cP)	TMP (µm)
#2	-	90	4,1	2000	6,0
#3	- tratamento pós-cura a 70 °C, 3 h, 250 RPM	92	4,2	2500	6,0
#4	- substituição da DETA ($n = 1,2$) por TEA ($n = 2$) - tratamento pós-cura a 70 °C, 3 h, 250 RPM	93	3,0	>20000	4,0
#5	- tratamento pós-cura a 70 °C, 3 h, 250 RPM - adição de azurante e essência de limão	92	3,5	2500	6,0
#6	- substituição da DETA ($n = 1,2$) por TEA ($n = 2$)	(apenas para avaliação do cheiro)			
#7	- substituição da DETA ($n = 1,2$) por TEA ($n = 2$) - tratamento pós-cura a 60 °C, 3 h, 250 RPM	90	3,0	1520	6,1

*decrição da formulação na secção 2.2

Na Tabela 6.5 encontram-se os resultados da caracterização das tintas nas quais foram incorporadas 9,6 % m/m de MVPs, bem como da tinta padrão.

Tabela 6.5 - Resultados de caracterização da tinta aquosa mate para interior/exterior de alta qualidade com 9,6 % m/m de MVPs e comparação com os valores da tinta padrão.

Tinta	Tinta padrão	Tinta + MVPs #2	Tinta + MVPs #3	Tinta + MVPs #4	Tinta + MVPs #5	Tinta + MVPs #6	Tinta + MVPs #7	Tinta + MVPs #7 (redução de espessante)
Viscosidade Stormer (UK)	111	117	115	123	114		113	105
pH	8,7	8,5	8,6	7,9	8,5		8,7	8,7
Densidade	1,39	1,39	1,40	1,39	1,40		1,39	1,36
Viscosidade ICI (P)	2,0	2,4	2,3	2,8	2,3		2,3	1,8
Brilho a 85° (U.B.)	3,2	2,1	2,1	2,3	2,1	*apenas foi avaliado o cheiro final	1,9	1,9
RC (%)	94,9	93,0	93,5	94,3	92,9		93,5	93,1
Resistência à esfrega húmida (%)	78	-	93	95	103		66	68
Resistência à esfrega seca (%)	46	-	62	82	59		52	56

Tinta com MVPs #2

A tinta com MVPs #2 apresentou uma RC ligeiramente inferior à padrão, o que mais uma vez pode ser devido ao tamanho destas partículas (TMP = 6 μm) não permitir um efeito de espaçamento das partículas de TiO_2 . Note-se, no entanto, que a tinta com estas MVPs apresentou uma RC superior à obtida anteriormente com MVPs #1.

Além de valores mais baixos de opacidade seca, a tinta em que foram adicionadas MVPs #2 apresentaram um cheiro agressivo, provavelmente devido à presença de DETA, a amina utilizada durante o processo de produção das MVPs, ou de estireno que não reagiu durante a etapa de cura.

Tintas com MVPs #3, #4, #5, #6

A minimização do cheiro apresentado pelas MVPs sintetizadas foi considerada como prioritária. Das hipóteses formuladas para a sua origem, estudou-se em primeiro lugar se o cheiro teria origem no estireno não reagido.

Por isso, implementou-se um tratamento pós-cura em que a dispersão ficou sob agitação a 70 °C, durante 3 horas (MVPs #3). Embora este estudo esteja detalhadamente descrito no capítulo 5, e se tenha concluído que 2 horas seriam suficientes para uma diminuição significativa da concentração de estireno, optou-se por aumentar o tempo em 1 hora para garantir que era obtida a menor concentração possível.

A presença de amina foi outra hipótese formulada para a origem do cheiro agressivo. Desta forma, foi realizado um ensaio em que a DETA foi substituída por TEA e implementado o mesmo tratamento pós-cura. Este ensaio corresponde às MVPs #4. Como foi referido no capítulo 4, onde é descrito o estudo do efeito da amina adicionada, MVPs produzidas com TEA (grau de neutralização = 2) apresentam filmes com boa opacidade, brancos e as partículas são mais pequenas (4 μm), podendo contribuir para o aumento da RC final dos filmes de tinta. Na Figura 6.1 são apresentadas imagens de SEM no sentido de tornar presentes as diferenças de tamanho e tipo de vesiculação das MVPs produzidas com DETA e TEA.

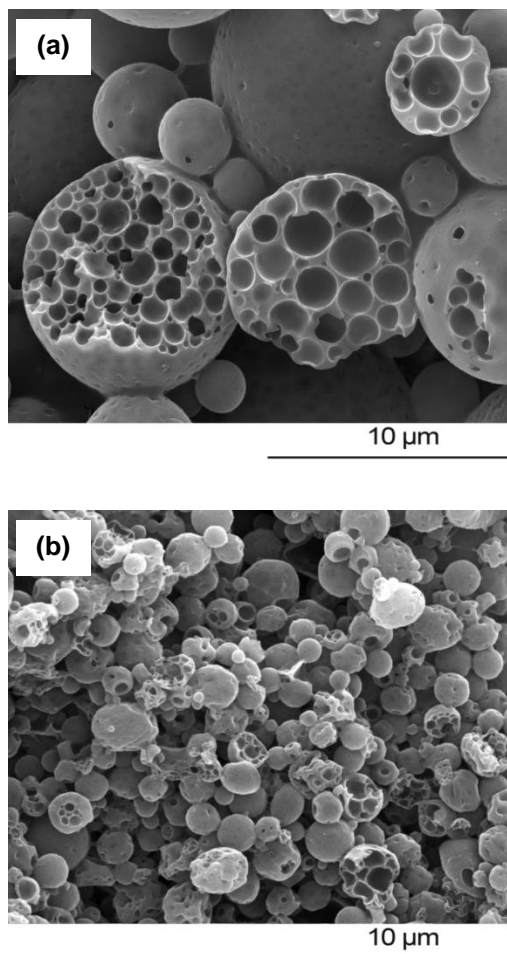


Figura 6.1 - Imagens de SEM de filmes de MVPs fraturados em azoto líquido (ampliação 6000x): a. MVPs produzidas com DETA e grau de neutralização 1,2; b. MVPs produzidas com TEA e grau de neutralização 2.

Ainda com o objetivo de reduzir o cheiro agressivo da tinta, foram produzidas MVPs de acordo com a formulação de referência, implementado o tratamento pós-cura e adicionada essência de limão (MVPs #5). Aproveitou-se este ensaio para testar a influência da adição de um azurante na brancura final da tinta.

Foram também produzidas MVPs em que apenas se substituiu a DETA pela TEA (MVPs #6), pretendendo-se apenas avaliar o cheiro da tinta obtida.

Numa primeira análise da incorporação destas versões de MVPs na formulação de tinta (ver Tabela 6.5), verificou-se que a tinta mate padrão apresentava a RC mais elevada (94,9 %). Todas as versões com MVPs apresentaram valores de RC mais baixos. No entanto, a tinta com MVPs produzidas com TEA (MVPs #4) apresentou valores de RC próximos dos da tinta padrão (apenas 0,6% inferior). Esta diferença não é perceptível a olho nu nas cartas aplicadas. De notar que estas partículas tinham tamanhos pequenos ($TMP = 4\mu m$) e isso pode ter ajudado a melhor dispersão das partículas de TiO_2 e conseqüentemente, a formação de mais centros dispersores de luz [28].

Para caracterização sensorial do desempenho de todas as versões de MVPs incorporadas em tinta, foi reunido um painel de 6 avaliadores. As tintas foram codificadas e aplicadas em placas de fibrocimento previamente preparadas com a aplicação de um primário e de duas faixas de cor preta para facilitar a apreciação da característica cobertura. Sobre estas placas foram aplicadas 2 demãos de cada uma das tintas, com 10 % e 5 % de diluição, respetivamente. Nesta fase do trabalho, considerou-se importante dar prioridade aos resultados do cheiro, opacidade seca e brancura. Foi realizada a média de avaliações atribuída pelos avaliadores, para cada propriedade em estudo. Os resultados encontram-se na Figura 6.2.

Todas as versões de MVPs em que, após o período de cura, a dispersão foi aquecida durante 3 horas (tratamento pós-cura), levaram a que fossem obtidas tintas com um cheiro que os avaliadores consideraram agradável. A tinta formulada com MVPs que não foram sujeitas a esse tratamento (MVPs #6) apresentou um cheiro significativamente mais desagradável, sendo notória a diferença com os resultados das restantes tintas. O cheiro final da tinta com MVPs #4 foi considerado, por alguns avaliadores, até mais agradável do que o da tinta padrão.

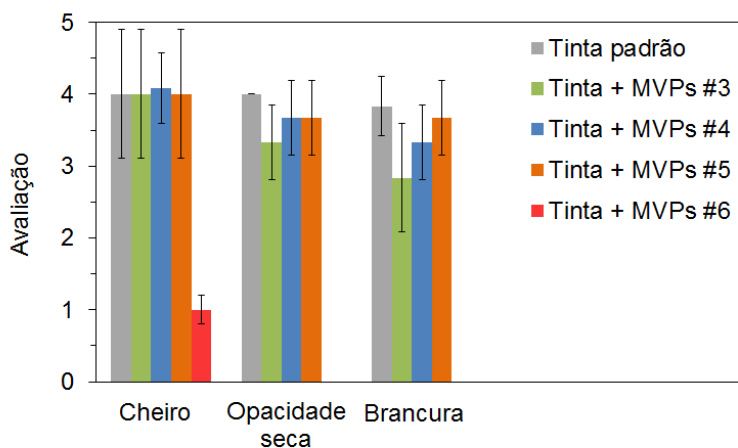


Figura 6.2 - Resultados da avaliação do cheiro, opacidade seca e brancura da tinta mate de interior/exterior em que foram incorporadas 9,6% (m/m) de MVPs #3 a #6. Cada barra corresponde à média da avaliação realizada por um painel de 6 avaliadores. Uma pontuação superior traduz uma avaliação mais positiva.

A incorporação de MVPs #4 e MVPs #5, ambas produzidas com implementação do tratamento pós-cura, levaram a que a opacidade da tinta se aproximasse do valor padrão. De salientar também o contributo da adição do azurante à dispersão das MVPs #5, no ganho de brancura da tinta. No entanto, no caso das MVPs #4, o painel esteve de acordo com o que foi obtido durante a caracterização em laboratório (ver Tabela 6.5), em que os filmes de tinta com estas partículas apresentaram um valor de opacidade semelhante ao da tinta padrão.

A substituição da DETA pela TEA e a implementação do tratamento pós-cura durante a produção de MVPs pareceu estar a favorecer o seu desempenho como agentes opacificantes na formulação de tinta. No entanto, as viscosidades Stormer e ICI eram muito elevadas relativamente à tinta padrão, levando a que esta tinta tivesse uma avaliação inferior na característica “espalhamento”. De facto, as MVPs #4 apresentaram uma viscosidade Brookfield superior a 20000 cP, o que terá provocado um aumento significativo da viscosidade da tinta. Além disso, embora a incorporação

de MVPs tenham diminuído o ganho de brilho da tinta original, a percentagem de ganho de brilho durante a esfrega húmida e seca foi uma desvantagem.

Estudos anteriores tinham indicado que a diminuição da quantidade de amina na produção de MVPs é acompanhada pela diminuição da viscosidade. Assim, foram produzidas MVPs com TEA e para um grau de neutralização menor ($n = 1,2$) (MVPs #7). Esta dispersão, além de apresentar uma viscosidade de Brookfield menor (1520 cP), não comprometia a opacidade (RC = 90 %) e brancura (IA = 3,0) dos filmes secos. De salientar que o tratamento pós-cura desta dispersão foi realizado a 60 °C, para se reduzir o efeito de aumento de viscosidade. A sua incorporação em tinta não fez diminuir a viscosidade, mas foi interessante perceber que a incorporação de MVPs produzidas com TEA e TMP de 6 µm possibilitou a obtenção de filmes de tinta com menor ganho de brilho nos ensaios de resistência à esfrega húmida e seca (Tabela 6.4).

Para diminuir a viscosidade ICI final da tinta e melhorar os valores de espalhamento foi produzida uma tinta em que, para além de se incorporar as MVPs #7, se diminuiu 0,3 pontos percentuais na quantidade de espessante (Tabela 6.5).

Os resultados da avaliação realizada pelo painel de avaliadores para as tintas em que foram incorporadas MVPs #7, com e sem alteração à concentração de espessante, encontram-se na Figura 6.3.

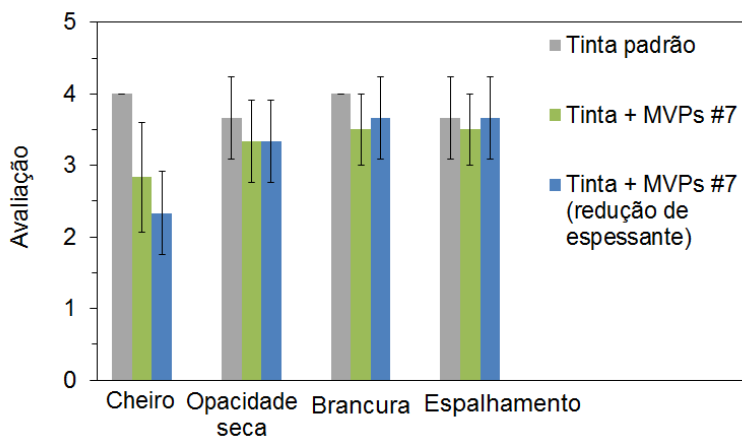


Figura 6.3 - Resultados da avaliação do cheiro, opacidade seca, brancura e espalhamento da tinta mate de interior/exterior em que foram incorporadas 9,6% m/m de MVPs com viscosidade menor (MVPs #7) e com redução de espessante na formulação de tinta. Cada barra corresponde à média da avaliação realizada por um painel de 6 avaliadores. Uma pontuação superior traduz uma avaliação mais positiva.

A tinta com MVPs #7 apresentou um cheiro desagradável, devido ao tratamento pós-cura da dispersão ter sido realizado apenas a 60 °C, durante 3 horas. Este ensaio comprovou a necessidade da alteração da temperatura do tratamento pós cura para valores acima dos 60 °C. Note-se que, com o aumento de TMP de 4 µm para 6 µm a opacidade do filme seco diminuiu. Tal como previsto, a diminuição da concentração do espessante ajudou à obtenção de uma tinta com melhor espalhamento.

6.4 Incorporação das MVPs numa tinta decorativa com elevado CPV

A incorporação das MVPs foi também realizada numa tinta decorativa de baixo custo, de base aquosa estireno-acrílica, acabamento mate e elevado CPV. A descrição dos componentes principais dessa tinta e respetiva concentração mássica encontram-se na Tabela 6.6. De referir que, em vez de cargas em pó, esta tinta é formulada com uma dispersão aquosa de carbonato de cálcio (*slurry*). A incorporação das MVPs (versão #2, caracterizada na Tabela 6.4) foi realizada com o objetivo da substituição parcial do TiO_2 . Para isso, foi utilizada uma aplicação informática que implementa ferramentas de planeamento de experiências (*Design of Experiments – DoE*) e o software JMP v7.0.

Tabela 6.6 - Formulação da tinta padrão (tinta decorativa mate de base aquosa de elevada CPV).

Componentes da tinta padrão	% (m/m)
Água	27,1
TiO_2	12,0
<i>Slurry</i>	50,0
Ligante	7,1
Outros aditivos (dispersantes, coalescentes, espassantes)	3,8

Descrição dos fatores e das variáveis de resposta

Os fatores do planeamento são a concentração e tipo dos componentes da tinta que mais afetam a resposta. Foram selecionados 5 fatores, referentes às frações mássicas

de: TiO_2 (fator A), *slurry* (fator B), ligante (fator C), MVPs #2 (fator D) e carga em pó (fator E); sendo as variáveis de resposta opacidade, brancura e custo final da tinta.

A fração de TiO_2 foi o primeiro fator a ser escolhido por ser o componente com maior influência na opacidade, brancura e custo final da tinta. As matérias-primas usadas durante toda a otimização foram sempre do mesmo lote. Houve necessidade de incluir uma nova carga (em pó), o fator E, na formulação da tinta, para garantir que o CPV final era mantido.

Os limites impostos aos fatores escolhidos, expressos em percentagem mássica foram:

$$6,0 < \text{TiO}_2 < 12,0$$

$$24,5 < \textit{slurry} < 35,0$$

$$5,0 < \text{ligante} < 9,0$$

$$4,0 < \text{MVPs \#2} < 8,0$$

$$0,0 < \text{carga em pó} < 3,0$$

Apesar de não serem parâmetros de otimização, o pH, a massa volúmica, a viscosidade Stormer, a viscosidade ICI e o brilho também foram controlados para comparação com o valor padrão.

Experiências sugeridas pelo DoE

O método *D-Optimal* foi o escolhido para o planeamento de experiências. As respostas são bem ajustadas por um modelo polinomial de segunda ordem, tendo sido utilizado o método dos polinómios de Scheffe [33]. O número mínimo de experiências sugeridas pela aplicação informática de forma a ajustar ao modelo foi de 15. Foram escolhidas mais 4 experiências para avaliar se o modelo escolhido era o ideal ("lack of fit") e 2 réplicas para verificar a reprodutibilidade dos resultados. Isto significa que a aplicação informática sugeriu um total de 21 experiências, descritas na Tabela 6.7.

A aplicação informática determina as experiências que vão ser realizadas e atribui uma sequência aleatória de execução. De salientar que as formulações 5 e 20, 7 e 19 são replicatas, pelo que devem conduzir a resultados semelhantes.

Tabela 6.7 - Resultados das quantidades atribuídas a cada fator (% m/m) nas experiências selecionadas pelo método *D-Optimal* do JMP.

Fatores: A- TiO₂; B- *slurry*; C- ligante; D- MVPs #2; E- carga em pó.

Ordem	Experiência	Fatores (% m/m)				
		A	B	C	D	E
-	TP	12,0	35,0	7,1	0,0	0,0
13	1	6,0	30,1	7,0	8,0	3,0
19	2	10,0	28,1	9,0	4,0	3,0
14	3	9,8	24,5	9,0	8,0	2,8
8	4	9,0	30,8	7,0	5,0	2,3
3	5	10,0	35,0	5,0	4,1	0,0
2	6	10,0	28,1	5,0	8,0	3,0
10	7	8,1	33,1	5,0	8,0	0,0
7	8	6,0	31,1	9,0	8,0	0,0
20	9	6,0	30,1	9,0	6,0	3,0
15	10	6,0	35,0	7,1	6,1	0,0
17	11	6,0	33,6	5,0	8,0	1,6
4	12	10,0	27,1	9,0	8,0	0,0
21	13	8,1	33,1	9,0	4,0	0,0
12	14	6,0	33,6	9,0	4,0	1,6
1	15	8,6	33,6	5,0	4,0	3,0
11	16	6,0	35,0	6,1	4,0	3,0
18	17	9,0	28,0	7,8	7,0	2,2
16	18	7,0	32,4	7,1	6,1	1,5
9	19	8,1	33,1	5,0	8,0	0,0
6	20	10,0	35,0	5,0	4,1	0,0
5	21	6,0	30,1	9,0	6,0	3,0

Os valores de caracterização obtidos para as respostas (Tabela 6.8) das diferentes experiências foram introduzidos no programa. De salientar que a tinta padrão (TP) foi

também formulada em laboratório, de modo a serem mantidas as condições das restantes experiências.

Tabela 6.8. Resultados de caracterização das formulações sugeridas pelo método *D-Optimal* do JMP (Exps 1 a 21) e comparação com a formulação de referência (TP).

	Viscosidade Stormer (UK)	Viscosidade ICI (P)	Massa Volúmica	Brilho (a 85°)	IB (%)	RC (%)	Redução Custo (%)
TP	81	0,69	1,45	4,6	83,3	95,9	-
Exp 1	84	0,65	1,35	3,9	81,3	91,1	12,7
Exp 2	87	0,71	1,38	4,6	83,2	94,0	-1,8
Exp 3	76	0,64	1,32	3,5	82,0	93,5	-3,6
Exp 4	83	0,66	1,38	4,3	83,4	93,7	3,6
Exp 5	87	0,65	1,43	4,5	83,2	95,0	7,3
Exp 6	83	0,71	1,37	4,6	82,2	96,0	-1,8
Exp 7	83	0,65	1,37	3,8	83,4	93,0	12,7
Exp 8	77	0,59	1,33	3,1	80,2	86,8	16,4
Exp 9	83	0,60	1,34	3,9	80,2	89,0	12,7
Exp 10	81	0,57	1,37	3,1	81,8	89,2	20
Exp 11	88	0,61	1,37	3,5	82,7	91,5	18,2
Exp 12	76	0,53	1,33	3,9	81,8	91,4	1,8
Exp 13	79	0,72	1,37	3,4	80,9	89,5	10,9
Exp 14	76	0,78	1,36	3,3	80,4	89,6	16,4
Exp 15	89	0,62	1,41	4,5	82,4	95,3	7,3
Exp 16	90	0,71	1,40	4,3	83,0	92,1	16,4
Exp 17	90	0,68	1,35	4,4	81,7	93,1	1,8
Exp 18	88	0,78	1,36	3,9	82,7	91,3	12,7
Exp 19	83	0,69	1,38	3,8	83,1	92,9	12,7
Exp 20	86	0,67	1,41	4,4	82,8	94,5	7,3
Exp 21	83	0,68	1,34	3,8	80,9	90,4	12,7

Como já referido, as experiências #5 e #20, #7 e #19, foram realizadas para avaliar a reprodutibilidade. Relativamente à RC, a variável de resposta mais importante, os desvios não foram significativos. Já relativamente ao IB verificou-se um desvio de 0,6 % entre as experiências #5 e #20, que se considerou aceitável. Os ensaios foram assim considerados reprodutíveis.

As formulações com menor concentração de TiO_2 são as que apresentam menor custo e menor opacidade. Por exemplo, a formulação #8 apresenta uma redução de 16,4 % do custo, dado ter apenas 6 % (m/m) de TiO_2 (limite mínimo) e 8 % (m/m) de MVPs (limite máximo). Consequentemente, a RC diminuiu de 95,9 % para 86,8 %, daí a necessidade de haver um compromisso de todos os componentes envolvidos.

Formulações ótimas

Sendo o principal objetivo manter as propriedades da tinta original com ênfase para a razão de contraste, diminuindo o seu custo, foram incluídas as restrições:

95,5 % < Razão de Contraste < 97,0 %

Custo – mínimo

Foram também atribuídos graus de importância a estes parâmetros, sendo que o custo teve um grau de importância 1 (menor importância) e a RC, 3 (maior importância).

A aplicação informática sugeriu as formulações ótimas e que são apresentadas na Tabela 6.9. Uma vez que todos os ótimos tinham valores de opacidade muito semelhantes, reproduziram-se apenas os que tinham uma maior redução de custo ou seja, os ótimos #4 e #5. A diferença das frações mássicas dos fatores relativos a estes ótimos é também apresentada na Figura 6.4.

Tabela 6.9 - Formulações ótimas (% m/m) sugeridas pelo método *D-optimal* do JMP e respectivas previsões para os resultados de RC (%) e redução de custo (%). Fatores: A- TiO₂; B- slurry; C- resina; D- MVPs; E- carga em pó.

	Fatores (% m/m)					Previsões	
	A	B	C	D	E	RC (%)	Redução Custo (%)
Ótimo 1	9,7	29,0	5,1	8,0	2,3	95,5	1,8
Ótimo 2	9,1	30,5	5,0	6,7	2,9	95,5	3,6
Ótimo 3	9,0	31,0	5,0	6,1	3,0	95,5	3,6
Ótimo 4	8,9	32,6	5,0	4,7	3,0	95,5	5,5
Ótimo 5	8,8	32,9	5,0	4,3	3,0	95,5	5,5

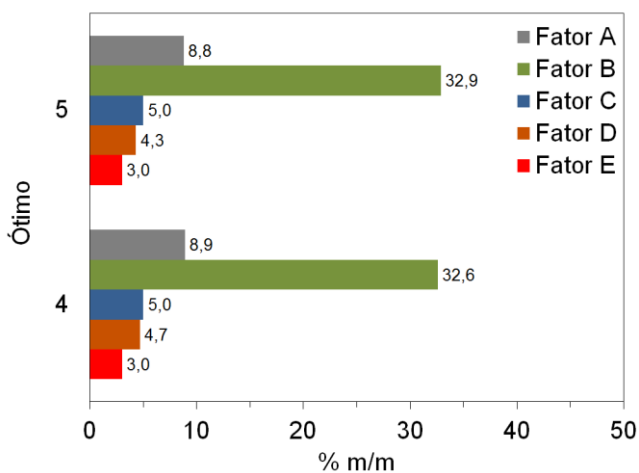


Figura 6.4 - Comparação das quantidades atribuídas a cada fator (% m/m) para os ótimos com maior redução de custo. Fatores: A- TiO₂; B- slurry; C- ligante; D- MVPs #2; E- carga em pó.

Caraterização das formulações ótimas

As formulações ótimas selecionadas foram produzidas e caraterizadas e depois comparadas com a formulação referência. Os resultados são apresentados na Tabela 6.10.

Tabela 6.10 - Resultados de caraterização dos ótimos sugeridos pelo método *D-Optimal* do JMP, comparação do valor de RC obtido com o previsto pelo software e redução de custo associado a cada formulação.

	RC (%)		Viscosidade Stormer (UK)	Viscosidade ICI (P)	IB (%)	Redução Custo (%)
	Previsto	Real				
TP	-	95,9	81	0,69	83,3	-
Ótimo 4	95,5	95,5	83	0,75	81,3	5,5
Ótimo 5	95,5	95,5	85	0,70	83,0	5,5

A estabilidade dos ótimos selecionados foi semelhante à da tinta padrão (Tabela 6.11). Este ensaio implicou que as tintas ficassem em repouso à temperatura de 50 °C, durante um mês.

O ótimo #5 foi considerado o que melhor respondia ao compromisso propriedades finais da tinta e redução de custo. Não foi realizada uma caraterização mais exaustiva da tinta uma vez que, nesta etapa do trabalho, esta otimização serviu para verificar em que ponto estaria o desempenho da última versão de MVPs (versão #2).

Tabela 6.11 - Resultados do teste de estabilidade aos ótimos #4 e #5 sugeridos pelo método *D-optimal* do JMP e comparação com os valores da tinta padrão (TP).

	Separação de fases	Viscosidade Stormer (UK)	IB (%)
TP	sim	72	82,6
Ótimo 4	sim	71	80,0
Ótimo 5	sim	72	82,5

Segundo a otimização realizada, é possível retirar 3,2 % (m/m) de TiO_2 , com incorporação de 4,3 % (m/m) de MVPs. Além disso, foi retirada 2,1 % (m/m) de resina e 5,9 % (m/m) da carga polimérica e adicionada 3,0 % (m/m) da nova carga em pó. Isto permite uma redução de custo final da tinta padrão em 5,5 %.

6.5 Conclusões

A avaliação do desempenho das MVPs foi realizada em tintas já disponíveis no mercado: uma tinta aquosa mate de alta qualidade com uma concentração de pigmento em volume (CPV) acima do valor crítico (CPVC) e numa tinta aquosa mate com elevada CPV, de menor qualidade.

A primeira tinta já incorporava uma dispersão aquosa de partículas monovesiculadas comerciais, pelo que a avaliação do desempenho das MVPs foi realizada por substituição dessas partículas (base em sólidos). Independentemente da opacidade final das versões de MVPs incorporadas, apenas foram obtidos filmes de tinta com igual opacidade à da tinta padrão quando foram usadas partículas mais pequenas (4 μm). Este resultado comprova a importância do efeito de espaçamento das partículas de TiO_2 no filme de tinta. É ainda inconclusiva a influência do tamanho das vesículas na opacidade dos filmes de tinta. As MVPs utilizadas apresentavam tamanhos de vesícula muito heterogêneos, entre 0,15 e 1,2 μm e não existiam diferenças significativas entre as várias versões utilizadas. Em todas as formulações com MVPs, foram obtidos filmes de tinta com menor brilho que o da tinta padrão, podendo considerar-se que as MVPs são bons agentes mateantes.

A implementação do tratamento pós-cura possibilitou a diminuição da concentração de estireno residual, eliminando o cheiro desagradável das tintas. A associação deste tratamento à substituição da amina (trietanolamina em vez da amina de referência, dietilenotriamina) possibilitou a formulação de uma versão de MVPs que, quando incorporada na tinta, foi considerada por um painel de avaliadores como tendo um cheiro mais agradável do que a tinta já comercializada pela empresa.

Na tinta aquosa mate de baixo custo, com elevado CPV, foi realizada uma otimização da formulação, com recurso a uma ferramenta de planeamento de experiências (*design mixtures*, JMP v7.0). Foi possível retirar 3,2 % m/m de TiO_2 , com incorporação de 4,3 % (m/m) de uma versão ainda não otimizada de MVPs. As alterações permitiriam uma redução do custo final de cerca de 5,5 % relativamente ao da tinta padrão.

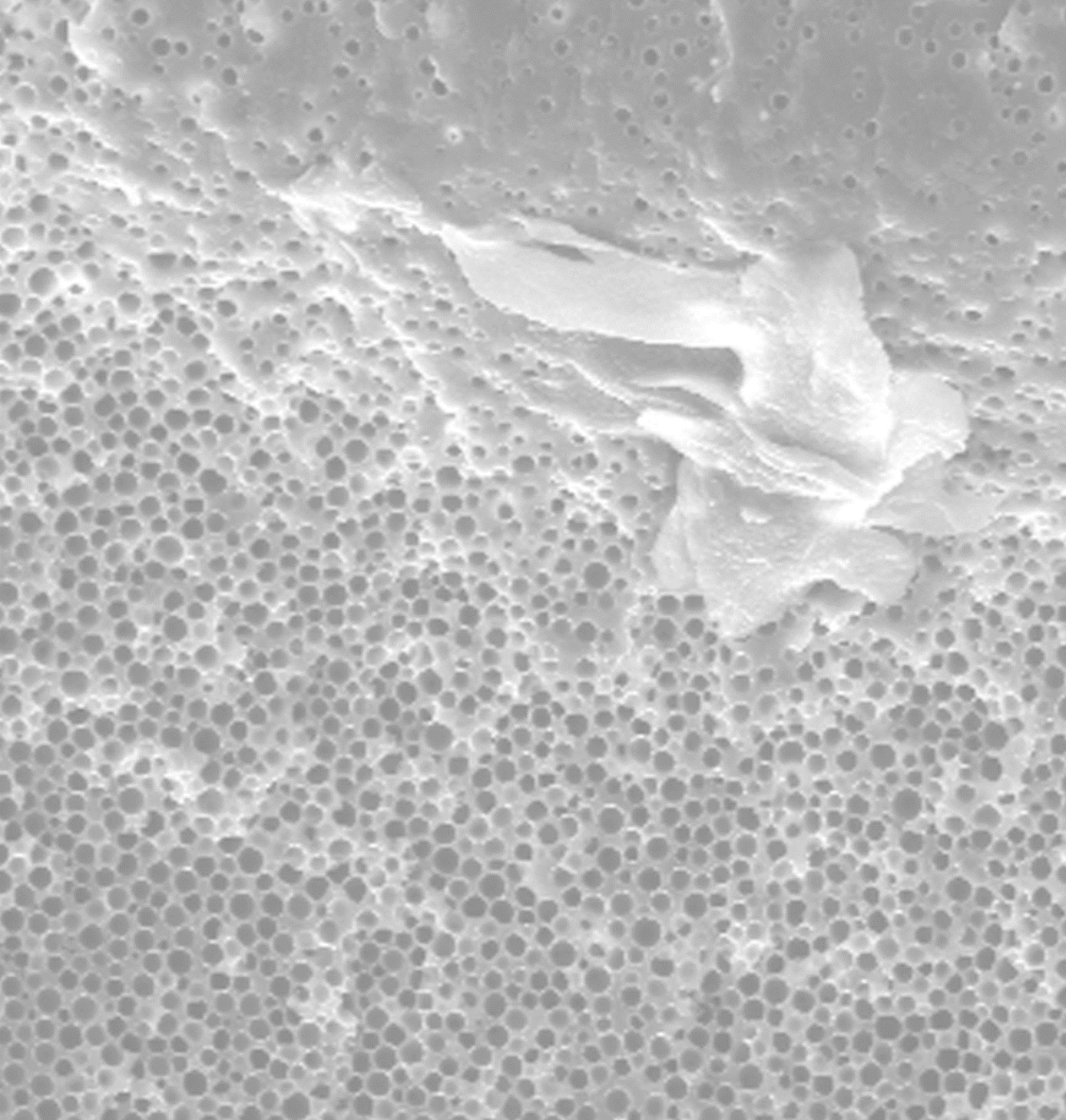
A informação adquirida nos estudos apresentados neste capítulo teve grande importância para o desenvolvimento deste trabalho. Permitiu que fossem tomadas decisões importantes e direcionar o trabalho com maior segurança e assertividade, de modo a serem obtidas partículas que, quando produzidas novas formulações, tivessem um bom desempenho e não comprometessem as propriedades finais da tinta padrão. Estudos como a influência da adição de um emulsionante final na estabilidade das dispersões (ver capítulo 3), influência do tipo de amina no amarelecimento (ver capítulo 4) e implementação de um tratamento pós-cura (ver capítulo 5) são exemplos de estudos que apenas foram desenvolvidos depois de ser conhecido o desempenho das MVPs em tintas e a necessidade de uma melhoria das suas propriedades.

Referências

- [1] Â. Dias, Síntese de partículas vesiculadas e sua incorporação em tintas, Tese de mestrado integrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2008.
- [2] J.F. Engelbrecht, D. De Wet-Roos, A.C. Smit et al., Vesiculated polymer particles, Barloworld Plascon S.A., US Patent: 10/529764, 2006.
- [3] J. Gillan, R.W. Kershaw, Process of preparing vesiculated cross-linked polyester resin granules, Dulux Australia Limited, US Patent: 3822224, 1974.
- [4] R.H. Gunning, B.C. Henshaw, F.J. Lubbock, Process of making porous polyester granules, Dulux Australia Ltd, US Patent: 3879314, 1975.
- [5] R. Kershaw, F. Lubbock, L. Polgar, Vesiculated polymer granules, Dulux Australia Limited, US Patent: 3933579, 1976.
- [6] W. Geoffrey, H. John, Bead polymerization process, Tioxide Group, US Patent: 4363888, 1982.
- [7] M. Karickhoff, Vesiculated beads, The Sherwin-Williams Company, US Patent: 4489174, 1984.
- [8] L.D. Ferguson, P.C. Hayes, T.S. Macas, Vesiculated polymer granules, C-I-L Inc., US Patent: 4917765, 1990.
- [9] P.D. Jonathan Banford, Polymer granules and compositions containing them, Tioxide Group PLC, US Patent: 5055513, 1991.
- [10] P. Ritchie, A. Serelis, Vesiculated polyester granules, Orica Australia Pty Ltd, US Patent: 40557 A1, 2003.
- [11] J. Terblanche, The development of vesiculated beads, MSc Thesis, University of Stellenbosch, 2003.
- [12] S.A. Clarke, Modeling & optimisation of coarse multi-vesiculated particles, MSc Thesis, University of Stellenbosch, 2012.
- [13] K. Horie, I. Mita, H. Kambe, Copolymerization of unsaturated polyester with styrene in inverted emulsion, J. Appl. Polym. Sci. 11 (1967) 57-71.

- [14] C. Chinwanitcharoen, S. Kanoh, T. Yamada et al., Preparation and shelf-life stability of aqueous polyurethane dispersion, *Macromol. Symp.* 216 (2004) 229-240.
- [15] J.V. Barbosa, E. Veludo, J. Moniz et al., Synthesis and characterization of acrylic fatty acid derivative and use as reactive coalescing agent, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 114 (2012) 1175-1182.
- [16] K. Gous, Continuous processing of vesiculated beads, MSc Thesis, University of Stellenbosch, 2003.
- [17] T.F. Tadros, Emulsion Science and Technology: A General Introduction, in: *Emulsion Science and Technology*, Wiley-VCH, 2009, pp. 1-56.
- [18] J. Yoon Jang, Y. Kuk Jhon, I. Woo Cheong et al., Effect of process variables on molecular weight and mechanical properties of water-based polyurethane dispersion, *Colloids Surf., A* 196 (2002) 135-143.
- [19] A.K. Nanda, D.A. Wicks, S.A. Madbouly et al., Effect of ionic content, solid content, degree of neutralization, and chain extension on aqueous polyurethane dispersions prepared by prepolymer method, *J. Appl. Polym. Sci.* 98 (2005) 2514-2520.
- [20] B. Ranby, J. Lucki, New aspects of photodegradation and photo-oxidation of polystyrene, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 295-303.
- [21] A. Andrady, Wavelength sensitivity in polymer photodegradation, in: *Polymer Analysis Polymer Physics*, Springer Berlin Heidelberg, 1997, pp. 47-94.
- [22] A. Torikai, H. Shibata, Photodegradation of polystyrene: effect of polymer structure on the formation of degradation products, *Arabian J. Sci. Eng.* 27 (2002) 11-24.
- [23] Légifrance: le service public de l'accès au droit, L'étiquetage des produits de construction ou de revêtement de mur ou de sol et des peintures et vernis sur leurs émissions de polluants volatils, 27 février 2012.
- [24] J.D. Moore, A.A. Feast, Emulsion polymerization process, I.S.R. Holding, US Patent: 4301264, 1981.
- [25] N. Perrins, M.E. Kelly, Vesiculated polymer beads, Imperial Chemical Industries, PLC, US Patent: 5470887, 1995.
- [26] E.J. Schaller, Latex Rheology, in: *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers* (1st ed.), John Wiley & Sons, 1997, pp. 438-466.

- [27] J. Salager, Emulsion properties and related know-how to attain them, in: *Pharmaceutical Emulsions and Suspensions* (2nd ed.), Marcel Dekker Inc., 2000, pp. 73-125.
- [28] J.L. Nogueira, *Noções básicas de tintas e vernizes: volume I*, Coleção ARCP, 2008.
- [29] J. Bieleman, *Additives for coatings*, Wiley-VHC, 2000.
- [30] J. Winckler, *Titanium dioxide*, *European Coatings Literature*, 2003.
- [31] J.C. Auger, V. Martinez, B. Stout, Theoretical study of the scattering efficiency of rutile titanium dioxide pigments as a function of their spatial dispersion, *J. Coat. Technol. Res.* 6 (2009) 89-97.
- [32] R. Alexander-Katz, R.G. Barrera, Surface correlation effects on gloss, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 36 (1998) 1321-1334.
- [33] D. Montgomery, *Design and analysis of experiments*, 5th ed., Wiley & Sons, 2006.



Parte III

Capítulo 7. Conclusões e trabalho futuro

7.1 Conclusões

Dispersões aquosas de partículas de poliéster reticulado com estireno que incorporam múltiplas vesículas com água no seu interior (MVPs) foram produzidas mediante um processo em que é preparada uma dupla emulsão água-em-óleo-em-água (W/O/W) em apenas 1 etapa.

No sentido de complementar a escassa informação disponível na literatura, maioritariamente em patentes, sobre a síntese de MVPs, foram estudados os mecanismos físico-químicos envolvidos. Os seguintes tópicos sumarizam o processo de formação de MVPs:

- Durante a dispersão da fase orgânica (poliéster, estireno e amina) num meio aquoso onde estão dissolvidos colóides protetores, a água difunde para o interior das gotículas orgânicas, ficando estabilizada sob a forma de gotículas que definem a estrutura vesiculada final.

- A estabilização das gotículas de água no interior da fase orgânica (emulsão W/O) é assegurada pelos grupos hidrofílicos ácido-base que se formam após a reação entre os grupos carboxílicos disponíveis nas cadeias de poliéster e os grupos básicos da amina adicionada. Estes sais de poliéster também têm um papel crucial na estabilização das gotículas orgânicas no meio aquoso (emulsão O/W), mediante o seu posicionamento na superfície externa.
- As vesículas (gotículas de água-em-óleo) estão já uniformemente distribuídas no interior da fase orgânica ao fim de cerca de 5 minutos de dispersão. Para tempos de dispersão muito longos (acima de 1 hora) essas gotículas coalescem, acabando por formar uma única vesícula interna.
- A agitação mecânica diminui o tamanho das gotículas orgânicas durante a fase de dispersão da fase orgânica. Ao fim de 20 minutos de agitação os tamanhos de gotícula estão estabilizados.
- A polimerização é iniciada pela formação de radicais livres, pelo que o poliéster reticula com o estireno e são obtidas partículas rígidas com uma estrutura interna com várias vesículas cheias com água e separadas por paredes finas de polímero. O tamanho das partículas formadas é idêntico ao das gotículas orgânicas antes do início da cura (reticulação).
- O aumento da concentração de poliéster ou seja, de grupos carboxílicos terminais aumenta a viscosidade da fase orgânica, pelo que são obtidas partículas com tamanhos maiores. A vesiculação e a opacidade dos filmes secos são favorecidas pelo aumento da concentração de poliéster.
- O aumento da concentração de PVA e HEC na fase aquosa aumenta a estabilização das gotículas orgânicas, pelo que são obtidas partículas mais pequenas. No entanto, o aumento excessivo da quantidade de PVA adsorvido na superfície das gotículas parece retardar a entrada de água para o seu interior, pelo que a vesiculação é prejudicada e os filmes secos são menos opacos.
- A adição de um co-monomero (laurilmetacrilato) à fase orgânica inicial resulta em partículas maiores, mas com maior dispersão de tamanhos e maior viscosidade da dispersão resultante.

- A sinerese das dispersões aquosas finais pode ser eliminada pelo aumento da quantidade de emulsionante adicionado após a etapa de cura. Após 1 mês, as dispersões permanecem estáveis.

A importância da amina neste processo motivou o estudo da influência da concentração e tipo de amina no tipo de vesiculação, tamanho de gotículas/partículas dispersas, opacidade e amarelecimento dos filmes secos de MVPs. As principais conclusões foram:

- O aumento de concentração das aminas até um grau de neutralização (n) dos grupos ácidos do poliéster de 1,2 aumenta a absorção de água e a vesiculação interna, resultando em filmes sucessivamente mais opacos. Para este valor de n as MVPs produzidas com dietanolamina (DEA) resultaram nos filmes mais opacos (razão de contraste = 91 %), ao contrário da trietanolamina (TEA), que contém um grupo básico fraco.

- Dependendo do tipo de amina, foram observados diferentes comportamentos para $n > 1,2$: com a DETA a opacidade continuou a aumentar até RC = 98%, obtido para $n = 2$. Não parece estar associado a uma melhoria na vesiculação (a morfologia das vesículas mantém-se) mas à diminuição significativa do tamanho de partícula; com a AEEA a opacidade diminuiu uma vez que esta amina poderá estar a causar a dissolução hidrotópica do poliéster na fase aquosa; com a DEA e TEA foram obtidas partículas com uma vesiculação interna menos homogênea, quando comparadas com as MVPs obtidas com a DETA mas foram obtidos valores razoáveis de opacidade devido à combinação da vesiculação com os menores tamanhos de partícula.

- A adição da DETA resultou em filmes secos mais amarelos mas, com qualquer uma das aminas utilizadas, os filmes mostraram ter tendência para amarelecer. A degradação das cadeias de poliestireno expostas à radiação UV pode ser uma justificação para esta tendência.

Foram estudadas as condições implementadas na etapa de cura, no sentido de aumentar a eficiência da reação e ser compreendido o efeito da temperatura e tempo de cura na opacidade dos filmes secos, distribuição do tamanho de partícula e estabilidade das dispersões:

- A implementação de um tratamento pós-cura à temperatura de 70 °C diminuiu consideravelmente a concentração de estireno residual e, conseqüentemente, permitiu eliminar o odor agressivo das dispersões de MVPs.
- A realização da cura à temperatura de 60°C, 70°C ou 80°C permitiu obter dispersões de MVPs mais estáveis e sem tendência para gelificarem, relativamente à cura realizada à temperatura ambiente. A opacidade dos filmes secos após o final da cura foi também superior.
- A cura realizada a 70 °C permitiu uma diminuição de 98% do estireno presente na dispersão, logo após 2 horas de reação;
- A distribuição de tamanho de gotícula/partícula é igual antes e depois do período de cura, independentemente da temperatura de cura implementada.

Algumas das versões de MVPs desenvolvidas ao longo deste estudo foram incorporadas em tintas aquosas brancas (tinta mate de alta qualidade com uma concentração de pigmento em volume (CPV) acima do valor crítico (CPVC) e tinta aquosa mate com elevada CPV, de menor qualidade). Algumas ilações que se podem tirar desse trabalho:

- A incorporação de MVPs mais pequenas (4 μm) resultou em filmes de tinta com igual opacidade à da tinta padrão, provavelmente devido ao melhor efeito de desaglomeração das partículas de TiO_2 e, por conseguinte, a sua capacidade de dispersar a luz.
- Qualquer um dos tamanhos testados (4 μm e 6 μm) conduziu a filmes com menor brilho, provando o efeito mateante conferido pelas MVPs aos filmes de tinta. No entanto, levaram a uma maior ganho de brilho nos testes de resistência à esfrega húmida e seca.

- A incorporação de MVPs produzidas com TEA e bem curadas, mediante a incorporação de um tratamento pós-cura durante o seu processo de síntese, resultou em filmes de tinta com boa opacidade seca. O cheiro da tinta foi considerado mais agradável do que o da tinta padrão por um painel de avaliadores.

- A otimização a uma tinta aquosa mate de baixo custo realizada através do software JMP v7.0 de uma ferramenta de planejamento de experiências (*Design of Experiments*) demonstrou que é possível retirar 3,2 % m/m de TiO_2 , com incorporação de 4,3 % (m/m) de MVPs. As alterações permitiriam uma redução custo final da tinta padrão de 5,5 %.

7.2 Trabalho futuro

Para testar o desempenho das MVPs como agentes opacificantes em formulações de tintas aquosas brancas foram usadas versões que não acompanharam todos os progressos do processo de síntese. Assim, estavam ainda por perceber os fatores com maior influência na estrutura final das partículas. Um exemplo importante é a etapa da cura das MVPs ser ainda realizada à temperatura ambiente, comprometendo as propriedades finais das dispersões preparadas.

Seria agora interessante testar a incorporação de MVPs com diferentes tamanhos e avaliar a influência na opacidade dos filmes de tinta. Clarificar também qual o efeito em propriedades como o brilho e resistência à esfrega. A incorporação de MVPs produzidas com laurilmetacrilato (co-monómero hidrofóbico) poderá conduzir a melhorias na resistência à esfrega húmida. Além disso, MVPs com maiores tamanhos (~40 μm) poderão ser testadas no sentido de introduzir efeitos especiais em tintas (e.g. efeito camurça).

Seria importante uma melhor compreensão do amarelecimento dos filmes de MVPs e acompanhar esse estudo com testes de estabilidade às radiações UV.