



**Aumento do tempo de vida de um éster de colofónia**  
**Melhoria da estabilidade oxidativa**

**Rúben Filipe Gaspar Mota**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
**Engenharia Química**

Orientadores: Prof. Dr. João Carlos Moura Bordado  
Eng. João Filipe Dias Agudo Godinho Gonçalves

**Júri**

Presidente: Prof. Dr. José Manuel Félix Madeira Lopes  
Orientador: Eng. João Filipe Dias Agudo Godinho Gonçalves  
Vogais: Prof. Dr. Miguel António Soares Casquilho  
Dr. José Paulo Marcos Sardinha

**Junho de 2016**





Aumento do tempo de vida de uma resina derivada da  
colofónia

Melhoramento da estabilidade oxidativa

Rúben Filipe Gaspar Mota

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Química

Junho de 2016



# Agradecimentos

À minha ilustre família, pelo apoio e ânimo constantes.

Ao Sr. Manuel Costa por me ter concedido a possibilidade de realizar o estágio curricular na *Respol Resinas, S.A.*.

Ao Professor Doutor João Carlos Moura Bordado (*Instituto Superior Técnico*) pela concepção deste estágio curricular, pela sua orientação e por todos os contributos ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Ao Engenheiro João Gonçalves (*Respol Resinas, S.A.*) pelos ensinamentos e pelas constantes sugestões e orientações que contribuíram decisivamente para o alcance dos objectivos deste trabalho.

Um agradecimento especial a todos os meus colegas do Laboratório da *Respol Resinas S.A.* (Investigação e Desenvolvimento e Controlo da Qualidade), pela facilidade de integração, pela pronta transmissão de conhecimentos, pelo acesso facilitado aos equipamentos necessários ao desenvolvimento da minha tese, bem como a boa disposição constante e amizade.

Aos meus amigos, pela compreensão, encorajamento e suporte.



## Resumo

O éster de colofónia e pentaeritritol é um tipo de resina fundamentalmente aplicada na constituição de adesivos. A crescente competitividade de mercado dos adesivos exige matérias-primas cada vez mais claras, mesmo incolores, e que assim se mantenham durante mais tempo. Contudo, os ésteres de colofónia têm uma propensão natural para oxidar e escurecer, limitando assim a sua aplicação.

Foi objectivo principal do presente trabalho sugerir medidas para aumentar a estabilidade oxidativa dos ésteres de colofónia e pentaeritritol da Respol, Resinas S.A. Deste modo, foram avaliadas diversas combinações de antioxidantes, sendo necessário desenvolver previamente um método laboratorial expedito para os incorporar na resina. Os antioxidantes testados foram os seguintes: Irganox 245, Irganox 1010, Irganox 1425, Irganox 1726, Irgafos 126, Irgafos 168 e o Lowinox TBM-6. As resinas aditivadas foram envelhecidas em estufa a 170°C e os resultados mostraram que o Irganox 1726 tem uma acção antioxidante superior ao antioxidante homólogo actualmente usado na Produção, retardando eficazmente o escurecimento da resina. Foram também diagnosticados antagonismos entre espécies de antioxidantes utilizados à época na Produção. Os Irgafos 126 e 168 não são apropriados para este material.

Com o intuito de avaliar o efeito da presença de oxigénio no meio reaccional na cor da resina, realizaram-se esterificações à escala laboratorial utilizando gás inerte (N<sub>2</sub>) com duas purezas diferentes: 98% (disponível na instalação industrial) e 99,999% (engarrafado). Os resultados mostraram que a utilização de gás inerte de alta pureza origina sempre resinas de cor mais clara e com maior resistência oxidativa. A utilização do antioxidante Lowinox TBM-6 durante a esterificação foi crucial para manter a cor da resina baixa.

Palavras-Chave: colofónia, éster de pentaeritritol, estabilidade oxidativa, antioxidante, adesivo, esterificação



## Abstract

The pentaerythritol rosin ester is a type of resin applied fundamentally in the constitution of adhesives. The growing competitiveness in the market of adhesives requires raw materials that are of high quality, of lighter color, even colorless, and remain so for long periods. However, rosin esters have a natural propensity to oxidize and darken, thus limiting their application.

The aim of the present work was to suggest measures to increase the oxidative stability of the pentaerythritol rosin ester produced by Respol Resinas, S.A.. Thus, various combinations of antioxidants were evaluated, and it was necessary to develop previously a laboratory method to incorporate them into the resin. The tested antioxidants were as follows: Irganox 245, Irganox 1010, Irganox 1425, Irganox 1726, Irgafos 126, Irgafos 168 and Lowinox TBM-6. Additivated resins were aged in an oven at 170°C and the results showed that the Irganox 1726 stabilizes better than the homologous antioxidant currently used in production, effectively retarding the darkening of the resin. Antagonisms were also diagnosed between species of antioxidants then used in production. The Irgafos 126 and 168 are not suitable for this material.

In order to evaluate the effect of oxygen in the reaction medium on the resin color, esterifications were conducted on a laboratory scale using an inert gas (N<sub>2</sub>) with two different purities: 98% (available at the factory) and 99.999% (bottled). The results showed that the use of high-purity inert gas always gives lighter color resin with greater oxidative resistance. The use of the antioxidant Lowinox TBM-6 during the esterification was crucial to maintain the low color resin.

Keywords: rosin, pentaerythritol ester, oxidative stability, antioxidant, adhesive, esterification.



# Índice

1.	INTRODUÇÃO .....	1
1.1.	Contextualização do Trabalho .....	1
1.2.	Relevância do Desafio .....	1
1.3.	Estrutura do Documento .....	2
2.	A RESPOL – APRESENTAÇÃO DA EMPRESA .....	3
2.1.	A História .....	3
2.2.	Actividade da empresa .....	3
2.3.	Laboratórios .....	4
2.4.	Processo Produtivo .....	5
2.5.	Qualidade, Segurança e Ambiente .....	7
3.	ENQUADRAMENTO BIBLIOGRÁFICO .....	8
3.1.	A colofónia .....	8
3.1.1.	Tipos .....	8
3.1.2.	Propriedades .....	8
3.1.3.	Composição .....	9
3.1.4.	Aplicações .....	12
3.2.	Estabilidade Oxidativa da Colofónia .....	12
3.2.1.	Oxidação da colofónia .....	12
3.2.1.1.	Foto-oxidação da colofónia .....	17
3.2.2.	Aumento da estabilidade oxidativa da colofónia .....	19
3.2.2.1.	Isomerização e Dismutação .....	19
3.2.2.2.	Hidrogenação .....	21
3.3.	Esterificação da Colofónia .....	24
3.3.1.	O processo .....	24
3.3.1.1.	Reacção de Diels-Alder .....	26
3.3.2.	Propriedades e aplicações dos ésteres de colofónia .....	27
3.3.2.1.	Ésteres de Glicerina e Pentaeritritol .....	27
3.3.2.2.	Ésteres de Trietilenoglicol .....	28
3.3.2.3.	Ésteres de Aductos Maleicos e Fumáricos .....	29
3.4.	Estabilidade Oxidativa do Éster de Colofónia .....	30
3.4.1.	Oxidação do éster de pentaeritritol .....	31
3.4.2.	Aumento da Estabilidade Oxidativa do Éster de Pentaeritritol .....	32
3.4.2.1.	Estabilização da Matéria-Prima .....	32

3.4.2.2.	Evaporador .....	32
3.4.2.3.	Antioxidantes.....	34
3.5.	Método para a Determinação da Estabilidade Oxidativa – Envelhecimento em Estufa .....	39
4.	PARTE PRÁTICA.....	42
4.1.	Enumeração de factores redutores do tempo de vida útil do éster de pentaeritritol .....	42
4.2.	Avaliação dos Antioxidantes .....	43
4.2.1.	Antioxidantes testados.....	44
4.2.2.	Desenvolvimento do Método de Incorporação de Antioxidantes na Resina.....	47
4.2.2.1.	Reactor Piloto de Vidro de 2L.....	48
4.2.2.2.	Placa de Aquecimento e Agitação com Copo de Vidro de 600 mL .....	50
4.2.2.3.	Cozedor de Verniz Automático de 200g – Thermotronic 200.....	51
4.2.2.4.	Cozedor de Verniz Automático de 50g – Thermotronic II.....	54
4.2.3.	Fórmulas de Antioxidantes.....	56
4.2.3.1.	Nomenclatura das Fórmulas .....	56
4.2.3.2.	Estratégia de Criação das Fórmulas.....	56
4.2.4.	Resultados e Discussão do Teste de Antioxidantes.....	59
4.2.4.1.	Reprodutibilidade do método para determinação de estabilidade oxidativa .....	59
4.2.4.2.	As melhores Fórmulas de Antioxidantes.....	63
4.2.4.3.	Comparação entre Irganox 1726 e Lowinox TBM-6.....	68
4.2.4.4.	Antagonismos.....	70
4.2.4.5.	Acção dos Antioxidantes Secundários.....	71
4.2.4.6.	Efeito de um precursor de radicais livres.....	71
4.2.4.7.	Comparação entre Irganox 1010 e Irganox 245 .....	72
4.3.	Teste do Gás Inerte .....	72
4.3.1.	Aparato e Procedimento Experimental.....	73
4.3.2.	Resultados e Discussão.....	75
5.	Conclusões e Trabalhos Futuros.....	78
6.	Bibliografia.....	80
7.	ANEXOS.....	83
	Anexo A: Procedimentos Laboratoriais Internos .....	83
	Anexo A.1:Determinação da cor de Gardner .....	83
	Anexo A.2: Determinação do Ponto de Amolecimento .....	86
	Anexo A.3: Determinação da viscosidade Brookfield em resinas quentes .....	88
	Anexo A.4: Determinação do Índice de Ácido de Resinas.....	93
	Anexo B: Resultados das Análises ICP-OES à resina éster de colofónia e pentaeritritol antes e depois do Evaporador .....	95

Anexo C: Resultados dos Envelhecimentos em Estufa (Cor de Gardner e Viscosidade).....	96
Anexo D: Teste do Gás Inerte nas Esterificações – Registos de temperatura em função do tempo	97
Anexo E: Determinação da Temperatura Média de Esterificação .....	100
Anexo F: Fichas Técnicas dos Antioxidantes usados no Teste .....	101

## Índice Figuras

Figura 1 - Porção da estrutura molecular possível de uma resina derivada de colofónia com modificação fenólica. (R <sub>1</sub> -designa C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ou C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> ) [24].	4
Figura 2 - Detalhe do Laboratório de Investigação e Desenvolvimento e Unidade Piloto [2].	5
Figura 3 - Diagrama de fabrico [4].	5
Figura 4 - Fluxograma do processo de carga dos reactivos [4].	6
Figura 5 - Fluxograma do processo de descarga dos reactivos, embalagem e expedição do produto acabado [4].	7
Figura 6 - Colofónias de gema brasileira ( <i>Pinus elliottii</i> ) e indonésia e colofónia do Tall Oil [24].	8
Figura 7 - Numeração dos átomos de carbono do ácido resínico proposta por Rowe e identificação dos três anéis [22].	10
Figura 8 - Estruturas moleculares dos ácidos do tipo abiético [adaptado 23].	10
Figura 9 - Estruturas moleculares dos ácidos do tipo pimárico e isopimárico [adaptado 23].	11
Figura 10 - Estruturas dos ácidos do tipo labdénico mais vulgares [adaptado 23].	11
Figura 11 - Esquematização simplificada do ciclo de oxidação envolvendo radicais livres [25].	14
Figura 12 - Mecanismo de auto-oxidação do ácido abiético em condições ambientais [15].	15
Figura 13 - Estruturas moleculares resultantes da oxidação fotoquímica dos ácidos do tipo abiético: a) foto-oxidação do ácido levopimárico, b) foto-oxidação do ácido palústrico, c) foto-oxidação do ácido neoabiético e d) foto-oxidação do ácido abiético [6].	18
Figura 14 - Rede de reacções de isomerização e dismutação catalítica da colofónia com catalisador Pd/C [10].	20
Figura 15 - Variação da concentração de ácidos resínicos durante o processo de dismutação da colofónia com catalisador Pd/C, em isotérmicas de 200 e 240° C. Legenda: ■-Ácido abiético, ▲-Ácido desidroabiético, ◇-Ácido dihidroabiético, ○-Ácido palústrico, *- Ácido neoabiético [11].	21
Figura 16 - Rede de reacções durante o processo de Hidrogenação da colofónia sob atmosfera de H <sub>2</sub> pressurizada e na presença do catalisador Ni/FC3R (Níquel suportado em Fluid Catalytic Cracking Catalyst Residue) [26].	23
Figura 17 - Reacção de esterificação entre os ácidos resínicos e glicerina [29].	24
Figura 18 - Estruturas moleculares do anidrido maleico e ácido fumárico e aductos de colofónia correspondentes [32].	26
Figura 19 - Estruturas moleculares dos álcoois glicerina e pentaeritritol e ésteres correspondentes.	27
Figura 20 - Flocos de ésteres de colofónia e pentaeritritol.	28
Figura 21 - Estruturas moleculares do trietilenoglicol e o diéster correspondente.	28
Figura 22 - Estruturas moleculares dos aductos fumárico e maleico parcialmente esterificados com glicerina.	29
Figura 23 - Estruturas moleculares possíveis de ésteres de pentaeritritol a partir de a) colofónia dismutada; b) colofónia dihidrogenada.	32
Figura 24 - Cromatogramas GPC de uma resina de ésteres de pentaeritritol em duas fases distintas do processo: antes e depois do Evaporador [24].	34
Figura 25 - Reacção de desactivação de radicais livres usando um antioxidante primário (BHT - Butil Hidroxi Tolueno) [13].	35
Figura 26 - Estruturas moleculares de dois antioxidantes primários: Irganox 1010 e BHA.	36
Figura 27 - Reacções de decomposição de peróxidos pelos dois tipos de antioxidantes secundários: a) Fosfitos; b)Tioéteres [13].	36
Figura 28 - Estruturas moleculares de dois antioxidantes secundários: Irgafos 168 e Dilauril Tiodipropionato.	36

Figura 29 - Mecanismo da degradação (setas amarelas) e estabilização (setas vermelhas) da resina/polímero [41].	37
Figura 30 - Estrutura molecular de dois antioxidantes de dupla funcionalidade: Irganox 1425 e Lowinox TBM-6.	38
Figura 31 - Temperaturas de aplicação dos diferentes tipos de antioxidantes [41].	39
Figura 32 - Esquema elucidativo do método de Envelhecimento em Estufa para a determinação da estabilidade oxidativa de ésteres de colofónia.	40
Figura 33 - Equipamentos utilizados no método "Envelhecimento em Estufa": estufa ventilada, colorímetro e viscosímetro	41
Figura 34 - Estruturas moleculares dos antioxidantes primários testados: Irganox 1010 e Irganox 245.	45
Figura 35 - Estruturas moleculares dos antioxidantes multifuncionais testados à base de tioéteres: Lowinox TBM-6 e Irganox 1726.	46
Figura 36 - Estrutura molecular do antioxidante multifuncional testado à base de fosfitos: Irganox 1425.	46
Figura 37 - Estruturas moleculares dos antioxidantes secundários testados à base de fosfitos: Irgafos 168 e Irgafos 126.	46
Figura 38 - Material constituinte do aparato 1: piloto de vidro e hélice.	48
Figura 39 - Material constituinte do aparato 2: placa de aquecimento com agitação, copo de forma alta de 600 mL e magneto.	50
Figura 40 - Material constituinte do aparato 3: Thermotronic 200, magneto, tubo metálico e tampa com sonda de temperatura acoplada.	52
Figura 41 - Material constituinte do aparato 4: Thermotronic II, magneto, tubo metálico e tampa com sonda de temperatura acoplada.	54
Figura 42 - Comparação das duas curvas de envelhecimento da cor das resinas aditivadas com a fórmula A (A e A').	60
Figura 43 - Comparação das duas curvas de envelhecimento da cor das resinas aditivadas com a fórmula C (C e C').	60
Figura 44 - Comparação das três curvas de envelhecimento da cor das resinas aditivadas com a fórmula D (D, D' e D'').	61
Figura 45 - Comparação das duas curvas de envelhecimento da cor das resinas aditivadas com a fórmula E (E e E').	61
Figura 46 - Comparação das duas curvas de envelhecimento da cor das resinas aditivadas com a fórmula K (K e K').	62
Figura 47 - Disposição crescente de todas as resinas aditivadas com as diversas fórmulas de antioxidantes, pela degradação da cor, no período de 4 horas de envelhecimento em estufa.	64
Figura 48 - Disposição crescente de todas as resinas aditivadas com as diversas fórmulas de antioxidantes, pela degradação da cor, no período de 8 horas de envelhecimento em estufa.	65
Figura 49 - Disposição crescente de todas as resinas aditivadas com as diversas fórmulas de antioxidantes, pela degradação da cor, no período de 24 horas de envelhecimento em estufa.	66
Figura 50 - Comparação entre as resinas aditivadas com as melhores fórmulas e uma resina isenta de antioxidantes (Branco 2).	68
Figura 51 - Comparação directa de fórmulas de antioxidantes análogas, contendo concentrações iguais de Irganox 1726 e TBM-6. As fórmulas C e D são constituídas pela média dos dois ensaios respectivos: C e C'; D e D'.	69
Figura 52 - Comparação de resinas aditivadas com fórmulas de antioxidantes geradoras de antagonismos. Antioxidantes: TBM-6, Irganox 1010 e Irganox 1425.	70

Figura 53 – Comparação do envelhecimento no produto de referência (E) e no mesmo produto na presença de ferro (percursor de radicais livres) (E <sup>++</sup> ). A fórmula E é constituída pela média dos resultados de dois ensaios: E e E' .....	71
Figura 54 - Comparação directa dos antioxidantes primários, pelas fórmulas A' e O, contendo Irganox 1010 e Irganox 245, respectivamente. ....	72
Figura 55 - Aparato laboratorial para a realização dos ensaios de gás inerte nas esterificações. ....	74
Figura 56 - Pormenor do efeito do gás inerte nas resinas sintetizadas (taças de alumínio) e as respectivas resinas envelhecidas (sem invólucro).....	77
Figura 57 - Representação gráfica da variação da temperatura em função do tempo nas Esterificações de 4 horas, no Teste de Gás Inerte.....	99
Figura 58 - Representação gráfica da variação da temperatura em função do tempo nas Esterificações de 6 horas, no Teste de Gás Inerte.....	99
Figura 59 - Estimativa de um integral de uma função definida em [a,b], pelo somatório das áreas dos trapézios.....	100

## Índice Tabelas

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas da colofónia de gema [adaptado de 21].	9
Tabela 2 - Composições (%) das colofónias em ácidos resínicos [24].	12
Tabela 3 - Mecanismo de reacção de oxidação com radicais livres [13] (R'H=polímero, R'●=radical livre derivado do polímero).	13
Tabela 4 - Tempos de Oxidação Induzida (OITs) de diversos ácidos resínicos, determinados por HPDSC [12].	16
Tabela 5 - Tempos de Oxidação Induzida (OITs) de várias colofónias, determinados por HPDSC [12].	16
Tabela 6 - Tempos de Oxidação Induzida (OITs) de várias colofónias modificadas, determinados por HPDSC [12].	23
Tabela 7 - Propriedades físico-químicas dos ésteres de glicerina e pentaeritritol [24].	28
Tabela 8 - Propriedades físico-químicas do éster de trietilenoglicol [24].	29
Tabela 9 - Propriedades físico-químicas dos ésteres de aductos maleico e fumárico [24].	30
Tabela 10 - Tempos de Oxidação Induzida (min) a 100°C de colofónias de gema e do Tall Oil e dos ésteres de pentaeritritol e glicerina, determinados por HPDSC [12].	31
Tabela 11 - Composição de uma resina de éster de pentaeritritol em duas etapas distintas: antes e depois do Evaporador [24].	33
Tabela 12 - Antioxidantes testados, as suas propriedades físico-químicas relevantes e o modo de actuação na estabilidade oxidativa.	44
Tabela 13 - Condições operatórias do ensaio 1 do aparato 1 e respectiva degradação da cor da resina.	49
Tabela 14 - Condições operatórias do ensaio 1 do aparato 2 e respectiva degradação da cor da resina.	51
Tabela 15 - Condições operatórias do método funcional com o aparato 3.	54
Tabela 16 - Condições operatórias do método funcional com o aparato 4.	55
Tabela 17 - Listagem das fórmulas de antioxidantes, o modo de acção e a concentração utilizada em % (m/m).	58
Tabela 18 - Comparação dos envelhecimentos das fórmulas repetidas e respectivas determinações das dispersões.	63
Tabela 19 - As 5 melhores fórmulas de cada período de envelhecimento, 4H, 8H e 24H.	67
Tabela 20 - As melhores fórmulas de antioxidantes e respectiva composição.	67
Tabela 21 - Fórmulas de antioxidantes análogas, contendo concentrações iguais de Irganox 1726 e TBM-6.	69
Tabela 22 - Pureza dos dois gases inertes utilizados nas esterificações laboratoriais.	73
Tabela 23 - Condições operatórias e resultados dos testes de gás inerte industrial e de alta pureza nas esterificações.	76
Tabela 24 - Concentrações de diversos elementos químicos na resina éster de colofónia e pentaeritritol, antes e depois do Evaporador.	95
Tabela 25 - Resultados das análises às resinas aditivadas e envelhecidas em estufa.	96
Tabela 26 - Variação da temperatura em função do tempo nas Esterificações de 4 horas, no Teste de Gás Inerte.	97
Tabela 27 - Variação da temperatura em função do tempo nas Esterificações de 6 horas, no Teste de Gás Inerte.	98
Tabela 28 - Exemplo de cálculo da Temperatura Média de Esterificação, na Esterificação 3.	100

## Lista Abreviaturas

**DSC** – *Differential Scanning Calorimetry* (Calorimetria Diferencial de Varrimento)

**FTIR** – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier)

**GPC-SEC** – *Gel Permeation Chromatography - Size Exclusion Chromatography* (Cromatografia de Permeação em Gel – Cromatografia de Exclusão de Tamanhos)

**HALS** – *Hindered-Amine Light Stabilizers* (Compostos amínicos estabilizadores de luz)

**I.A.** – Índice de Ácido

**ICP-OES** - *Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry* (Plasma Acoplado Indutivamente)

**OIT** – *Oxidation Induction Time* (Tempo de Oxidação Induzida)

**PSA** – *Pressure Sensitive Adhesive*

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Contextualização do Trabalho

A indústria dos adesivos procura constantemente dar resposta às carências e imposições do mercado, produzindo adesivos (*hot melt* e *pressure sensitive adhesives*) com cor mais clara e com propriedades adesivas consistentes ao longo do seu tempo de vida útil. A resina que serve de base à formulação dos referidos adesivos é constituída por ésteres de colofónia e pentaeritritol, um produto de origem natural que exhibe uma relativa propensão a oxidar e, subseqüentemente, escurecer.

A Respol Resinas, S.A., como exímia produtora deste tipo de resinas e com uma imposição dominante no mercado internacional, procura incessavelmente melhorar a resistência termo-oxidativa da resina, garantindo assim crescimento industrial e um acompanhamento das exigências do mercado. Deste modo, é fundamental identificar os factores que condicionam a estabilidade oxidativa dos ésteres de colofónia e, preferencialmente, eliminá-los.

Este projecto insere-se no plano de estudos do Mestrado em Engenharia Química pelo Instituto Superior Técnico, em Lisboa, e tem como promotora a Respol Resinas, S.A., nomeadamente o Laboratório de Investigação e Desenvolvimento, situada em Pinheiros, Leiria.

## 1.2. Relevância do Desafio

O objectivo principal do presente trabalho prende-se com o aumento da estabilidade oxidativa do éster de colofónia e pentaeritritol, utilizado na formulação de adesivos. Mais concretamente, apesar de existirem diversas medidas ao nível de processo e de operações unitárias, pretende-se, nesta fase, deter o escurecimento da resina pela adição de antioxidantes. Este aumento da resistência termo-oxidativa permitirá não só a obtenção de adesivos com cor mais clara, como uma constância prolongada das propriedades adesivas desejadas.

No plano prático, pretende-se testar a acção de diversas combinações de antioxidantes na resina e propor uma nova fórmula que confira propriedades antioxidantes acrescidas em relação à fórmula em uso na Produção. Para tal, é necessário elaborar previamente um método para efectuar a incorporação dos antioxidantes na resina. Pretende-se ainda estudar o efeito da aplicação de gases inertes (N<sub>2</sub>) de purezas diferentes na cor das resinas (esterificações realizadas à escala laboratorial).

Além disto, é também objectivo do projecto contextualizar o assunto bibliograficamente, elucidar sobre os mecanismos de reacção de oxidação da resina e enumerar os diversos métodos existentes para mitigar este fenómeno ou, preferencialmente, eliminá-lo.

A execução desta investigação, em regime de estágio curricular com duração de seis meses, é também do interesse da empresa, já que a sua consolidação permitirá a melhoria das propriedades de um dos seus produtos mais importantes e, numa situação menos favorável, o trabalho possibilitará o discernimento das boas medidas das menos eficientes para a resolução do problema.

### 1.3. Estrutura do Documento

O documento está organizado em quatro capítulos, encontrando-se estes subdivididos em diversos pontos com a finalidade de elucidar o melhor possível todo o trabalho desenvolvido.

No capítulo dois é feita uma breve apresentação da empresa, a Respol Resinas, S.A., onde se salienta a história e o processo produtivo.

O capítulo 3 contém todos os conteúdos teóricos que suportaram o trabalho desenvolvido experimentalmente, bem como outros de extrema importância no âmbito deste projecto. A abordagem começa nos tipos e composição da colofónia e a sua estabilidade oxidativa, determinante para os produtos que origina (ésteres, entre outros). De seguida, expõe-se detalhadamente o processo de esterificação da colofónia (pela reacção com álcoois polifuncionais), sendo também feito uma alusão à importância dos antioxidantes na estabilidade oxidativa dos ésteres de colofónia e pentaeritritol. Ainda no capítulo três está presente o método utilizado para avaliar a estabilidade oxidativa dos ésteres aditivados com antioxidantes.

No capítulo 4, referente à parte prática, encontra-se o desenvolvimento do método expedito para a incorporação dos antioxidantes na resina, bem como todos os resultados obtidos e discussão dos testes dos antioxidantes. Seguidamente, é feita a exposição dos resultados dos testes dos dois gases inertes no processo de esterificação (à escala laboratorial). O capítulo termina com conclusões sobre o trabalho desenvolvido e sugestões para trabalhos futuros.

## **2. A RESPOL – APRESENTAÇÃO DA EMPRESA**

### **2.1. A História**

Em 1973 foi fundada a Resipez – Indústria e Comércio de Resinas, LDA, na localidade de Pinheiros, freguesia de Marrazes, concelho de Leiria. O objectivo da empresa era destilar a resina de gema de pinheiro, na sua maioria proveniente de pinhais da zona centro, e comercializar a aguarrás e a colofónia [1].

Mais tarde, em 1993, nas instalações adjacentes à Resipez, nasceu a Respol – Resinas S.A. [3], equipada com a tecnologia adquirida da então desmantelada DSM – Resins and Functional Materials, situada na Zona Industrial de Cabo Ruivo, Lisboa. O propósito da empresa era produzir e comercializar resinas de derivados da colofónia [2], nomeadamente resinas para tintas e vernizes, tintas de impressão, adesivos, pastilha elástica e indústria transformadora de poliéster [3]. A fábrica iniciou a produção com uma capacidade de 6 000 ton/ano, verificando-se um rápido crescimento da capacidade produtiva, melhoria das condições operacionais da unidade industrial e, por consequência, afirmação de uma significativa quota de mercado nacional e internacional [2,3].

O aumento das exigências e da procura de resinas duras por parte do mercado internacional, em 2002, motivou o abandono da produção de resinas alquídicas, poliésteres insaturados e dispersões aquosas, especializando-se em resinas derivadas da colofónia de gema do pinheiro. Nos anos seguintes verificou-se um rápido crescimento do negócio, baseado no aumento da capacidade de produção e na variedade de produtos, permitindo atingir, em 2007, um volume de exportação de 30 000 ton/ano para o mercado europeu [3].

Em 2008, a actividade produtiva da destilaria, a Resipez, é integrada na Respol.

Dois anos depois, a Respol adquire a Cray Valley, sita em Espanha, alargando assim o número de produtos em carteira.

Actualmente, a Respol tem uma capacidade de produção de 50 000 ton/ano de resinas derivadas da colofónia, exportando mais de 98% do volume produzido para o mercado internacional, nomeadamente União Europeia, Estados Unidos da América e Médio Oriente.

### **2.2. Actividade da empresa**

A actividade da Respol centra-se essencialmente na produção de dezenas de marcas diferentes de resinas duras, tendo como matéria-prima principal a colofónia, ou pez. A composição das resinas difere sensivelmente de uma marca para outra, dependendo da aplicação pretendida e para dar resposta às maiores exigências do mercado.

Assim, existem três grandes famílias de resinas duras: POLIMELT (ver Figura 19), resinas de ésteres de colofónia, obtidas por reacção entre ácidos resínicos e poliálcoois de baixa funcionalidade; REDUR (ver Figura 22), resinas derivadas de colofónia com modificação maleica, obtidas por reacção entre

ácidos resínicos, modificados com anidrido maleico, e poliálcoois de baixa funcionalidade; RESINK (ver Figura 1), resinas derivadas de colofónia de modificação fenólica e são obtidas por reacção entre ácidos resínicos, modificados com resina fenol-formaldeído, e poliálcoois. Dentro destes grupos de resinas, existem dezenas de marcas diferentes [2,4].

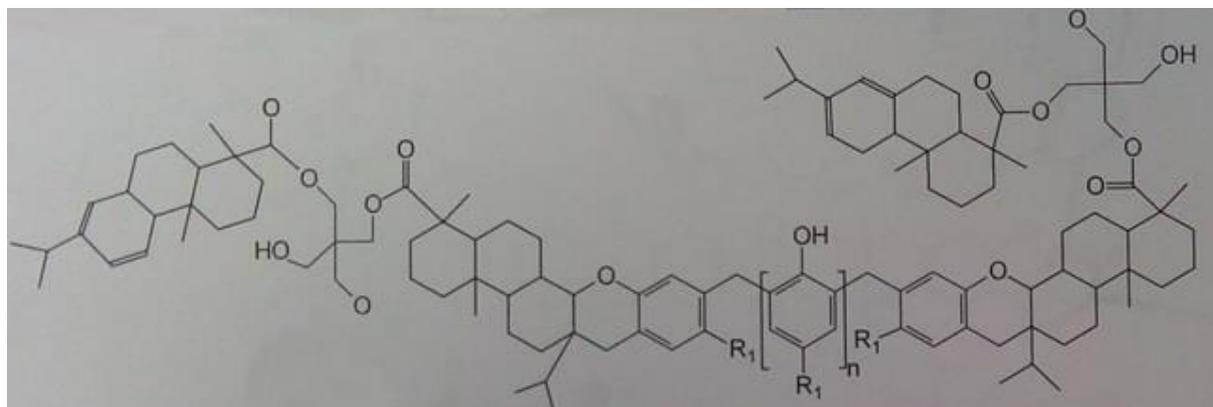


Figura 1 - Porção da estrutura molecular possível de uma resina derivada de colofónia com modificação fenólica. ( $R_1$  designa  $C_4H_9$  ou  $C_9H_{19}$ ) [24].

As principais aplicações industriais das resinas das três grandes famílias são, respectivamente, para a indústria de adesivos (PSA – *pressure sensitive adhesives*), vernizes industriais e tintas de impressão [2,4].

## 2.3. Laboratórios

O Laboratório da Respol, dotado dos mais avançados recursos para a sua área de actuação, está dividido em três secções distintas, no entanto extremamente interligadas: Controlo de Qualidade, Investigação e Desenvolvimento e Unidade Piloto Industrial.

No Controlo de Qualidade efectua-se todas as análises de referência das resinas, necessárias para atestar a máxima qualidade quer das matérias-primas, quer dos produtos finais.

A secção de Investigação e Desenvolvimento foca-se no desenvolvimento de novos produtos e/ou soluções à medida das exigências dos clientes e dos novos desafios do mercado, colaborando também com centros de investigação externos no âmbito das resinas de colofónia e técnicas analíticas [2]. Esta secção tem uma ligação muito próxima com a Unidade Piloto Industrial, onde são testadas as novas fórmulas propostas pela secção de Investigação e Desenvolvimento, antes do “scale-up” para a produção na fábrica.



Figura 2 - Detalhe do Laboratório de Investigação e Desenvolvimento e Unidade Piloto [2].

## 2.4. Processo Produtivo

De um modo geral o processo de fabrico dos vários tipos de resinas obedece à sequência ilustrada na Figura 3.

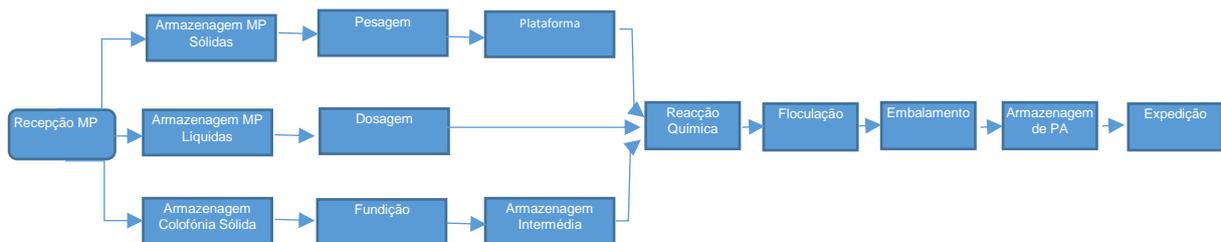


Figura 3 - Diagrama de fabrico [4].

O processo inicia-se com a recepção de matérias-primas e subsequente análise laboratorial. Uma vez aprovadas pelo Controlo de Qualidade, segue-se o respectivo armazenamento em tanques cilíndricos verticais, para substâncias líquidas, e no armazém coberto, no caso de matérias sólidas. Excepcionalmente, a colofónia recebida em tambores de zinco, cada um com 200 kg da substância, são armazenados no parque de matérias-primas, pavimentado e não coberto. De facto, as propriedades químicas e físicas da colofónia, com relevância para o ponto de amolecimento de cerca de 70°C, permite que esta seja armazenada deste modo sem risco de sofrer degradação quando exposta às condições climáticas adversas.

De seguida, as matérias-primas líquidas são doseadas na própria linha existente entre o Armazém de Matérias-Primas e os reactores, na fábrica propriamente dita. No caso das matérias-primas sólidas, estas são pesadas e colocadas numa das plataformas relativas a cada um dos 10 reactores, onde aguardam o posterior doseamento. A colofónia sólida é fundida a 150°C em dois tanques fundidores que operam em paralelo. À saída dos tanques fundidores esta é filtrada, seguindo depois para tanques intermédios onde é mantida até ser finalmente doseada para os reactores, conforme se pode observar no fluxograma da Figura 4.

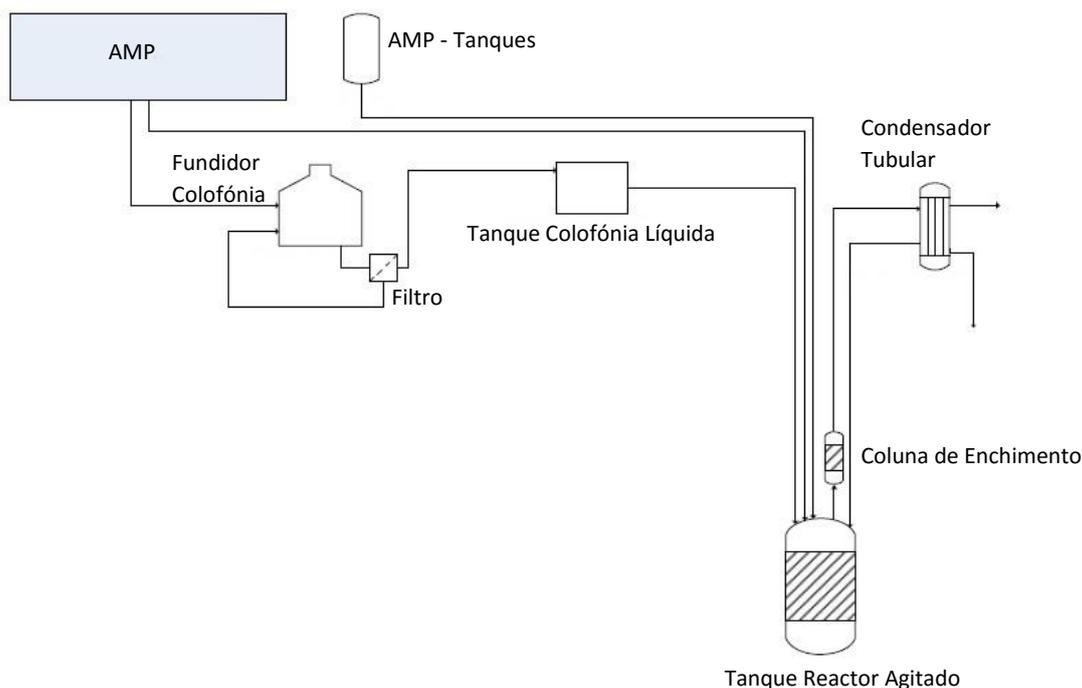


Figura 4 - Fluxograma do processo de carga dos reactores [4].

A reacção química realiza-se em reactores cilíndricos com agitação, a temperaturas compreendidas entre 260 e 280° C, à pressão atmosférica, sendo o processo produtivo do tipo descontínuo, por lotes, cargas ou “batches”. Após o carregamento do reactor, segue-se o aquecimento do meio reaccional até à temperatura de reacção. A temperatura e outras condições operatórias são mantidas e controladas durante o tempo necessário até que o produto atinja a especificação pretendida. O progresso da reacção química é monitorizado pela análise de amostras recolhidas do meio reaccional, em intervalos de tempo definidos.

Durante a reacção de esterificação dos ácidos resínicos, reacção predominante na produção das várias marcas de resinas, há formação de água que é removida do reactor através dos condensadores existentes no topo, sendo depois enviada para a ETARI. No final da reacção é aplicado vácuo para a remoção completa da água formada.

Finalmente, procede-se à descarga da resina para as telas duplas, ou “flakers”, instaladas a uma altura inferior à base do reactor, utilizando água como fluído de arrefecimento, tal como ilustrado na Figura 5. O produto acabado estando aprovado pelo rigoroso Controlo de Qualidade, é embalado e colocado no Armazém de Produto Acabado. Se, eventualmente, a resina estiver fora de especificação é reintroduzida no processo de fabrico.

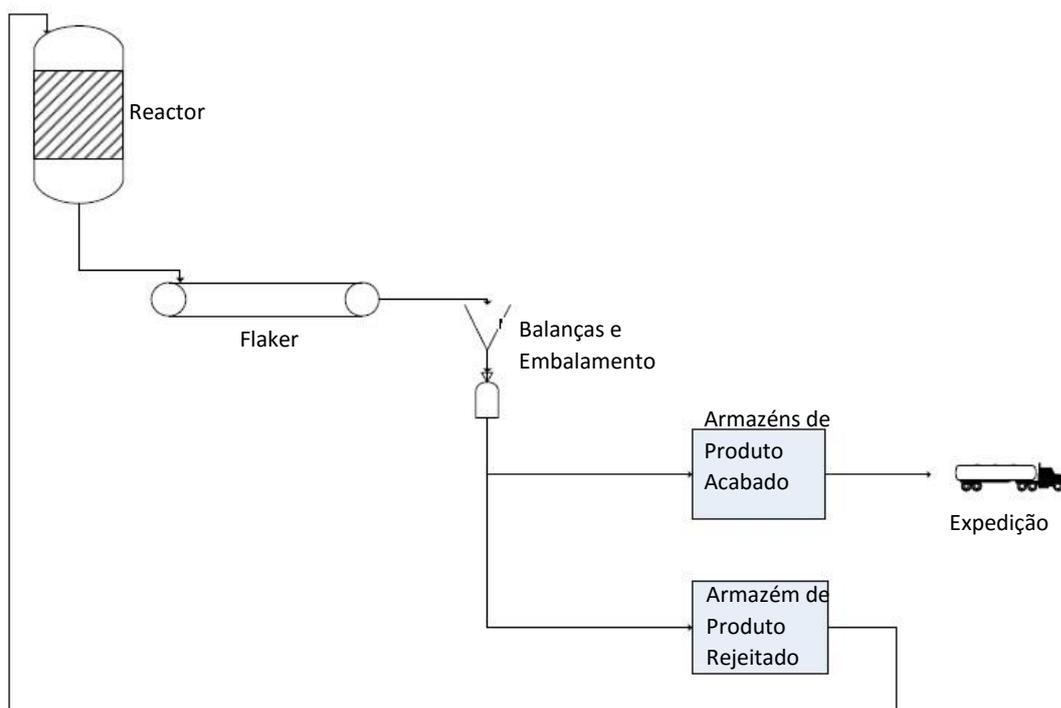


Figura 5 – Fluxograma do processo de descarga dos reactores, embalagem e expedição do produto acabado [4].

## 2.5. Qualidade, Segurança e Ambiente

A Respol tem um sistema de gestão da qualidade implementado e certificado pela norma internacional ISO 9001 desde 1999, onde estabelece melhorias contínuas na eficácia das suas actividades com vista a excelência operacional [2]. Assim, torna possível o constante desenvolvimento e melhoramento da qualidade dos diversos produtos derivados da colónia, que garantem o mais elevado grau de satisfação das expectativas dos clientes e dos novos desafios do mercado.

Desde 2013, a Respol tem um sistema de gestão dedicado à prevenção de acidentes graves, certificado pela norma internacional OHSAS 18001, evidenciando a preocupação da organização pela integridade física dos seus colaboradores e parceiros [2,5].

A actividade industrial da Respol envolve um impacto ambiental significativo, e ciente disso empenha-se em minimizar continuamente os efeitos negativos no meio ambiente, tendo por base um sistema de gestão ambiental certificado pela norma ISO 14001. Para o efeito, mune-se de meios e técnicas eficazes para cumprir os limites legais impostos às emissões para a água e a atmosfera e para o ruído [2]. É também um objectivo permanente da organização, a utilização racional e optimizada de recursos naturais e energéticos, bem como a reutilização, recuperação e valorização dos seus resíduos.

## 3. ENQUADRAMENTO BIBLIOGRÁFICO

### 3.1. A colofónia

Da destilação da resina de gema, ou simplesmente gema, proveniente de árvores resinosas, obtêm-se essencialmente dois produtos: a terebentina ou aguarrás, no topo, e a colofónia ou pez, na base [8].

#### 3.1.1. Tipos

A colofónia pode ter três designações diferentes, dependendo da sua origem. Assim, a colofónia de gema é aquela que provém da destilação da gema (colhida directamente das árvores resinosas vivas, após raspagens verticais dos troncos); a colofónia de cepos (em inglês, wood rosin), resultante da extracção por solvente orgânico da estilha dos cepos de árvores resinosas virgens (isto é, não resinadas), seguida de destilação; e a colofónia do Tall Oil que provém da destilação do CTO (crude tall oil), um subproduto do fabrico de pasta de papel pelo método de Kraft [6,9].



*Figura 6 - Colofónias de gema brasileira (Pinus elliottii) e indonésia e colofónia do Tall Oil [24].*

#### 3.1.2. Propriedades

De um modo geral, à temperatura ambiente, a colofónia é um material sólido, de aspecto vítreo e quebradiço, variando a cor entre amarelo claro a amarelo-avermelhado. É insolúvel em água, mas solúvel na maioria dos solventes orgânicos [6,20].

Por se tratar de uma matéria-prima amorfa e complexa do ponto de vista da composição, não possui um ponto de fusão específico, mas sim uma ampla gama de temperaturas, mais de 15°C, antes de atingir o estado líquido. De facto, o ponto de amolecimento da colofónia (temperatura à qual uma substância adquire capacidade para fluir, não estando necessariamente no estado líquido totalmente) está associado a um processo químico, onde a fracção ácida é sujeita a mudanças sucessivas pela acção do calor [20].

Na Tabela 1, além das propriedades físico-químicas já mencionadas, encontram-se outras com relevância para a qualidade da colofónia.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas da colofónia de gema [adaptado de 21].

<b>Propriedades Físico-químicas da Colofónia de gema</b>	
<b>Estado Físico (20°C)</b>	Sólido
<b>Cor</b>	Amarelo-claro a amarelo-escuro
<b>Cheiro</b>	Ligeiro aroma a terebentina
<b>Ponto de fusão (°C)</b>	66,5 – 93,4
<b>Ponto de Inflamação (°C)</b>	>200
<b>Inflamabilidade</b>	Não inflamável
<b>Explosividade</b>	Não explosivo
<b>Oxidante</b>	Não oxidante
<b>Densidade relativa (20 °C)</b>	1,034
<b>Solubilidade em água (20°C), mg/L</b>	0,9
<b>Solubilidade em solventes</b>	Solúvel em hidrocarbonetos aromáticos e solventes clorados, ésteres e cetonas. Parcialmente solúvel em hidrocarbonetos alifáticos.
<b>Coefficiente de partição (n-octanol/água)</b>	3,0-6,2

### 3.1.3. Composição

Apesar dos três tipos de colofónia apresentarem composições diferentes entre si, todas elas são constituídas principalmente por ácidos resínicos diterpénicos monocarboxílicos, com a fórmula típica  $C_{19}H_{29}COOH$  [10], uma fracção variável de ácidos gordos e ainda uma pequena fracção correspondente a compostos neutros, não voláteis, insaponificáveis. No entanto, quer a composição de ácidos, quer o teor de substâncias neutras, são variáveis – podendo oscilar neste último parâmetro entre os 5 e os 15% da massa total da colofónia. Os diferentes métodos de processamento para obtenção da colofónia são o factor mais significativo para as variações mencionadas anteriormente. De uma larga variedade de substâncias neutras presentes nas colofónias, destacam-se os álcoois diterpénicos, hidrocarbonetos, aldeídos e ésteres metílicos [6,10,11].

Os ácidos resínicos dividem-se em quatro classes distintas, consoante a sua estrutura. Deste modo, existem os abietenos, os pimarenos, os isopimarenos e os labdenos. Para generalizar a identificação dos diversos ácidos resínicos, existem duas nomenclaturas possíveis, além dos nomes comuns dos ácidos: a do “Chemical Abstracts”, cuja numeração é baseada na estrutura do fenantreno e a proposta por J.W. Rowe (incorporada na IUPAC), onde a numeração dos carbonos é feita com base na estrutura do ácido abiético. Na Figura 7, encontra-se esquematizada a referida numeração dos carbonos, bem como a identificação dos três anéis, doravante utilizadas neste documento.

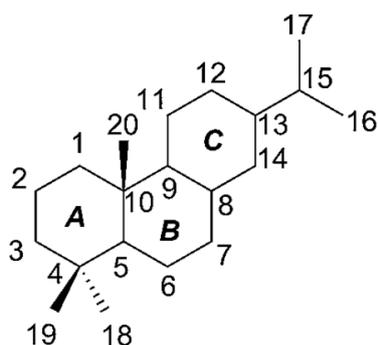


Figura 7 - Numeração dos átomos de carbono do ácido resínico proposta por Rowe e identificação dos três anéis [22].

Os quatro isômeros de ácidos resínicos que compõem o grupo dos abietenos (ver Figura 8) são o abiético, o palústrico, o neoabiético e o levopimárico. Estes ácidos caracterizam-se por apresentarem um grupo isopropil substituinte no carbono 13 do anel C e pela existência de duas ligações duplas conjugadas, diferindo entre eles apenas a localização das mesmas, que são todas endocíclicas à exceção da dupla exocíclica do ácido neoabiético [6,10]. A forma desidrogenada do abiético, o ácido desidroabiético é também um abieteno muito vulgar, especialmente na colofónia do tall oil.

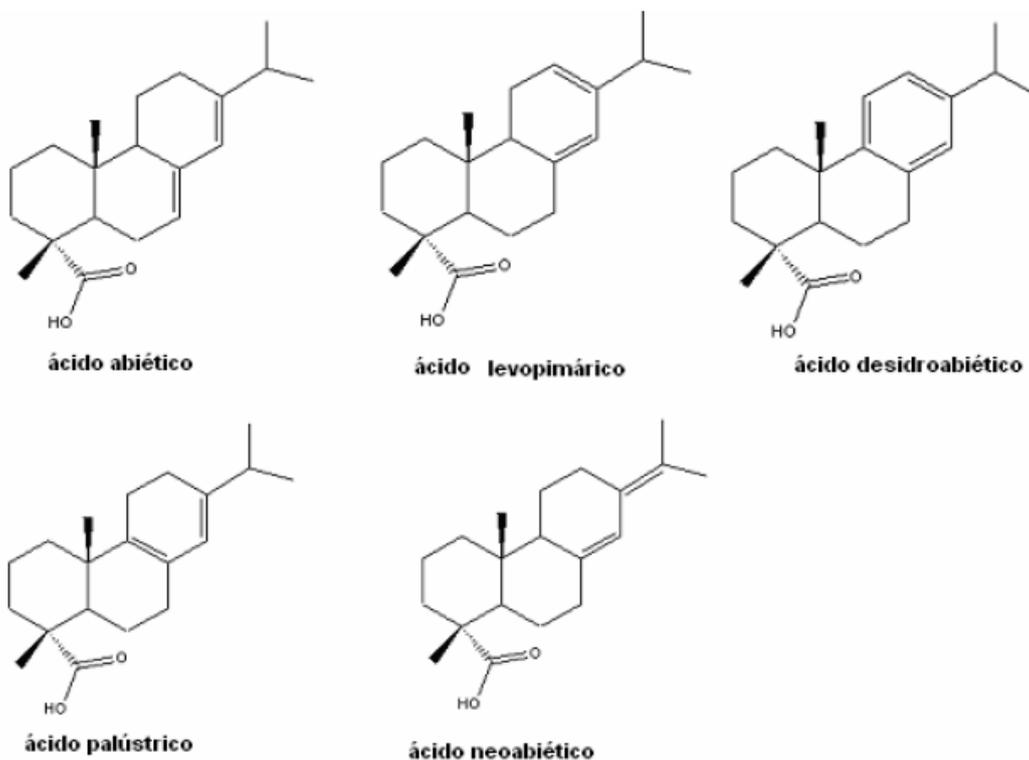


Figura 8 - Estruturas moleculares dos ácidos do tipo abiético [adaptado 23].

Os pimarenos e isopimarenos diferem dos abietenos essencialmente por apresentarem duas substituições metil e etil no carbono 13 do anel C. Por sua vez, os pimarenos e os isopimarenos diferem entre si apenas neste carbono 13 (epimérico): a orientação metil no ácido resínico tanto pode ser alfa como beta-metil, respectivamente. Dada a sua semelhança estrutural, estas duas classes de ácidos são vulgarmente consideradas e tratadas como ácidos resínicos pimáricos [6,10].

Eis na Figura 9 os principais ácidos resínicos pimáricos e isopimáricos, uns isômeros dos outros.

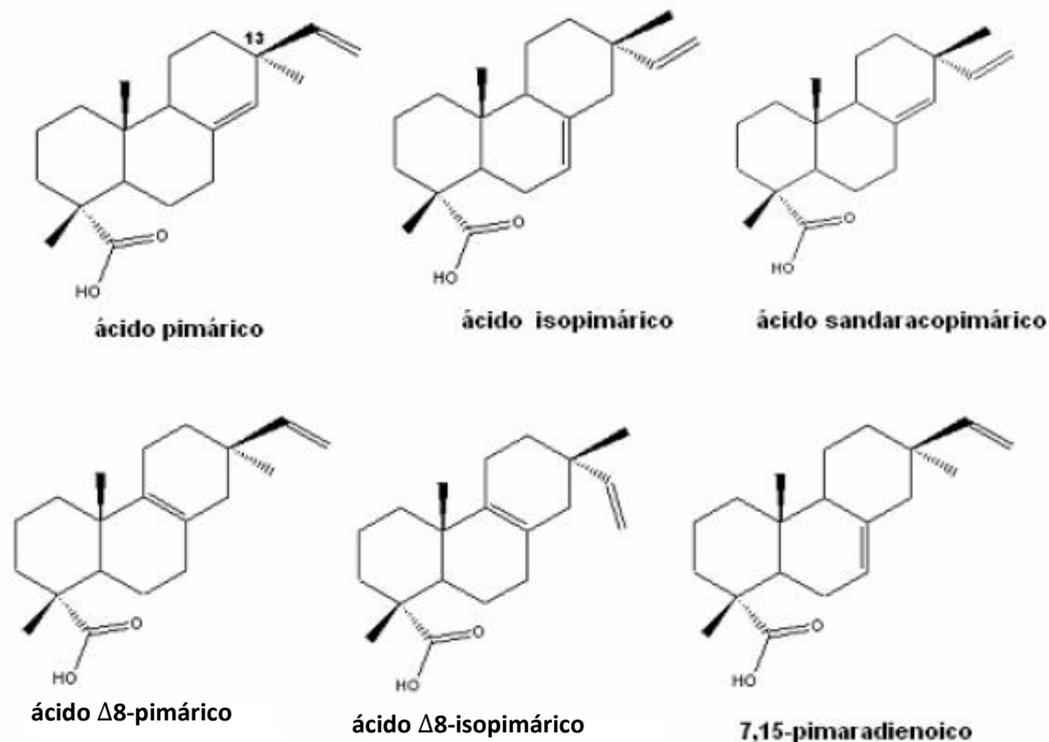


Figura 9 - Estruturas moleculares dos ácidos do tipo pimarico e isopimarico [adaptado 23].

Os labdenos ou ácidos do tipo labdénico (ver Figura 10) são ácidos resínicos com modificações estruturais muito para além das deslocalizações das ligações duplas, contendo anéis de cadeia aberta e/ou com dois grupos carboxílicos. Estes ácidos presentes na colofónia são vulgarmente característicos/específicos de uma só espécie/proveniência. Por exemplo, o ácido comúnico ou eleotínico encontra-se especialmente disponível na colofónia de gema brasileira (da espécie *P. elliotii*) e o ácido mercúsico, dicarboxílico, é característico das colofónias de gema indonésia e filipina (em particular da espécie *P. merkusii*) [6].

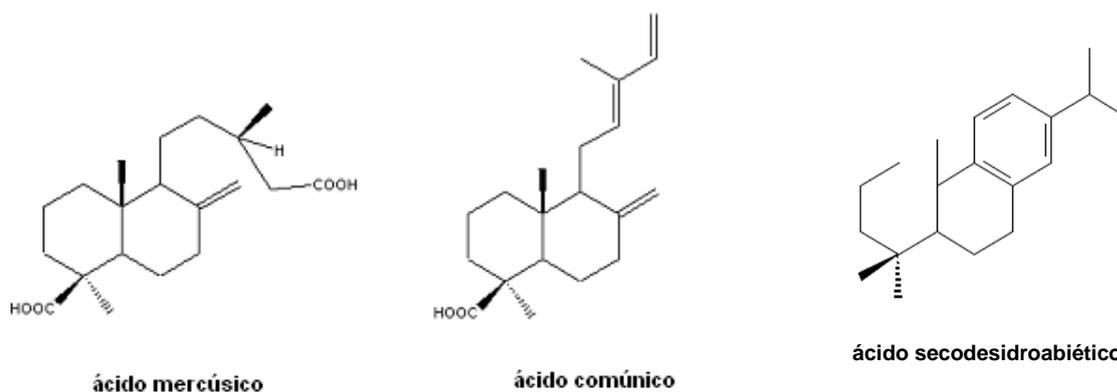


Figura 10 - Estruturas dos ácidos do tipo labdénico mais vulgares [adaptado 23].

De modo não tão frequente, a presença de labdenos na colofónia pode advir do seu processamento, onde as temperaturas elevadas induzem a ocorrência de fenómenos de isomerização e rearranjos

estruturais [7]. Por exemplo, em virtude do processo de fracionamento, é vulgar encontrar na colofónia do Tall Oil algum teor de ácido secodesidroabiético [6].

Na Tabela 2 encontram-se as composições genéricas das diferentes colofónias.

*Tabela 2 - Composições (%) das colofónias em ácidos resínicos [24].*

<b>Ácidos Resínicos</b>	<b>Brasileira (elliotti)</b>	<b>Colofónia do Tall Oil</b>	<b>Indonésia</b>	<b>Portuguesa</b>	<b>Chinesa (massoniana)</b>
<b>Abiético</b>	32,2	44,3	23,1	30,1	46,8
<b>Neoabiético</b>	17,3	4,2	5,5	17,5	13,0
<b>Levopimárico + Palústrico</b>	15,0	7,7	24,2	22,1	16,5
<b>Desidroabiético</b>	4,5	21,7	5,1	7,2	3,6
<b>Pimárico</b>	5,2	2,8	0,9	10,1	8,3
<b>Isopimárico</b>	16,9	5,9	19,3	9,9	8,9
<b>Sandaraco-pimárico</b>	1,5	1,0	9,4	1,5	1,5
<b>Comúnico</b>	3,6	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>Mercúsico</b>	0,0	0,0	10,9	0,0	0,0
<b>Outros Ácidos</b>	3,9	12,3	1,6	1,6	1,4

#### 3.1.4. Aplicações

A colofónia tem uma vasta gama de aplicações e constitui uma matéria-prima de elevada importância no fabrico de adesivos, tintas de impressão, vernizes, ceras, agentes de impregnação e enchimento de papel, fluxos de soldadura, bem como na produção de materiais de isolamento para a indústria electrónica e revestimento de superfícies. É também aplicada no fabrico de borracha sintética, pastilhas elásticas, sabonetes e detergentes [6,10,11,14,19].

## 3.2. Estabilidade Oxidativa da Colofónia

### 3.2.1. Oxidação da colofónia

A susceptibilidade da colofónia à oxidação e correspondente amarelecimento e/ou descoloração, uma das maiores limitações à utilização desta substância, está principalmente relacionada com a reactividade do sistema de duplas ligações conjugadas dos ácidos resínicos do tipo abiético [6,11,12]. Este tipo de estruturas moleculares na presença de radicais livres, são muito vulneráveis a reacções de adição de oxigénio [6].

Entre as Reacções 1 e 13, na Tabela 3, está compreendido o mecanismo genérico de reacção de oxidação com radicais livres, estando o mesmo esquematizado simplificadaamente na Figura 11. Nesta figura estão apenas incluídas as reacções mais representativas.

*Tabela 3 - Mecanismo de reacção de oxidação com radicais livres [13] (R'H=polímero, R'•=radical livre derivado do polímero).*

<b>Iniciação</b> <b>(por acção de calor/radiação)</b>	$ROOH \rightarrow RO\cdot + HO\cdot$	Reacção 1
	$2 ROOH \rightarrow RO\cdot + ROO + H_2O$	Reacção 2
	$R'H \rightarrow R'\cdot + H$	Reacção 3
	$R'' + O_2 \rightarrow R'OO\cdot$	Reacção 4
	$RO\cdot + R'H \rightarrow ROH + R'\cdot$	Reacção 5
<b>Propagação</b>	$ROO\cdot + R'H \rightarrow ROOH + R'\cdot$	Reacção 6
	$RO\cdot + R'H \rightarrow ROH + R'\cdot$	Reacção 7
	$HO\cdot + R'H \rightarrow H_2O + R'\cdot$	Reacção 8
	$R'' + O_2 \rightarrow R'OO\cdot$	Reacção 9
	$2 R'OO\cdot + R'H \rightarrow R'' + 2R'OH + O_2$	Reacção 10
<b>Terminação</b>	$R'' + R'' \rightarrow R'-R'$	Reacção 11
	$R'O\cdot + R'\cdot \rightarrow R'OR'$	Reacção 12
	$R'OO\cdot + R'\cdot \rightarrow R'OO R'$	Reacção 13

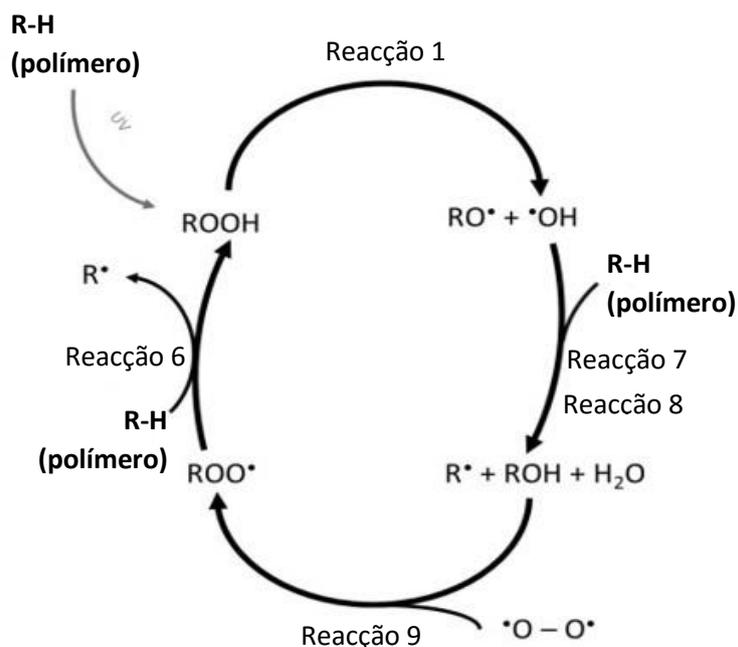


Figura 11 - Esquematização simplificada do ciclo de oxidação envolvendo radicais livres [25].

O mecanismo de reacção está dividido em três fases: Iniciação, Propagação e Terminação. A primeira reacção da fase de iniciação da oxidação ocorre quando se forma um radical livre ( $R^{\bullet}$ ) pela exposição a elevadas temperaturas, radiação ultravioleta, tensão ou a presença de impurezas, e consiste essencialmente no descarte de um átomo de hidrogénio de uma molécula, seguida de uma rápida reacção entre esta e o oxigénio molecular, formando um radical peróxido ( $ROO^{\bullet}$ ) [12,13]. A presença de quantidades vestigiais de metais podem contribuir para o aumento da taxa de oxidação pelo aumento da velocidade do passo inicial [12].

A propagação da reacção de oxidação prossegue com a remoção de um átomo de hidrogénio vulnerável (no caso dos ácidos resínicos trata-se de um hidrogénio alílico) de uma outra molécula por parte do radical peróxido, formando assim hidroperóxidos ( $ROOH$ ) [12,13]. Estes hidroperóxidos podem ainda decompor-se e formar dois novos radicais livres ( $RO^{\bullet}$  e  $HO^{\bullet}$ ) e participar noutras reacções de propagação, permitindo assim o crescimento exponencial de radicais e um aumento da velocidade de oxidação.

Quando dois radicais reagem entre si (Reacções 11 a 13) formam um composto estável, colocando fim ao mecanismo – a fase de Terminação [12,13].

De forma totalmente dependente, o processo de formação e propagação de radicais livres acontece em simultâneo com a oxidação da colofónia. Estas reacções têm ainda maior expressão quando a colofónia e os seus derivados estão expostos ao oxigénio atmosférico por longos períodos de tempo ou durante determinados processos de refinaria onde se praticam temperaturas elevadas e há presença de oxigénio molecular, ainda que escassa.

Dado que o ácido abiético é o ácido resínico com maior teor nos três tipos de colofónia e também o mais susceptível à oxidação [16] é sobre este composto que recaíram a maioria dos estudos com relevância sobre esta matéria até à data.

Na Figura 12 que se segue encontra-se esquematizado o mecanismo de auto-oxidação do ácido abiético.

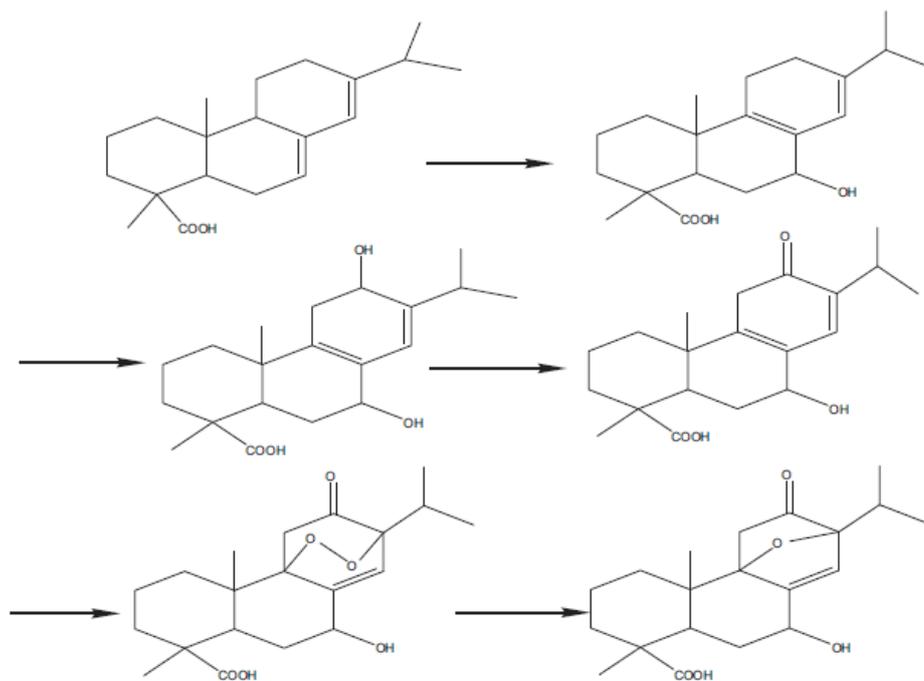


Figura 12 - Mecanismo de auto-oxidação do ácido abiético em condições ambientais [15].

A auto-oxidação começa com a remoção do vulnerável hidrogénio alílico do carbono na posição 7 por parte de um radical livre ( $R^{\bullet}$ ), seguindo-se um rápido ataque do oxigénio molecular ao mesmo carbono, induzindo assim a isomerização da dupla ligação conjugada, isto é, a conversão de ácido abiético em ácido palústrico. De seguida, o metileno na posição 12 fica susceptível e é convertido por um átomo de oxigénio a um grupo hidroxilo. Devido às contínuas reacções do oxigénio (na forma de radical  $HO^{\bullet}$ ; Reacção 8) com os dois hidrogénios da posição 12 forma-se uma ligação covalente dupla entre o oxigénio do grupo hidroxilo e o carbono na posição 12 e água. Finalmente, a dupla ligação conjugada do ácido palústrico é convertida em peróxido endocíclico, pela acção de um radical livre na forma  $\cdot O-O^{\bullet}$ , antes de se transformar num oxidante [6,12,15].

Muitos outros trabalhos foram desenvolvidos no âmbito da estabilidade oxidativa da colofónia e dos seus ácidos resínicos isoladamente. J. Minn [12], com recurso à calorimetria diferencial de varrimento de alta pressão (em inglês, HPDSC - *High-Pressure Differential Scanning Calorimetry*), uma técnica de análise térmica, determinou a estabilidade oxidativa de alguns ácidos resínicos mais vulgares e de vários tipos de colofónias. Os resultados são apresentados na forma de “tempo de oxidação induzida” (em inglês, OIT – *Oxidation Induction Time*), isto é, o tempo ao fim do qual a amostra oxida quando é sujeita a uma isotérmica sob atmosfera de oxigénio de alta pressão. Na Tabela 4 estão reunidos os tempos de oxidação induzida dos ácidos resínicos puros, onde se comprova que à excepção do ácido

desidroabiético, os ácidos do tipo abiético são mais susceptíveis às reacções de oxidação que os ácidos do tipo pimárico/isopimárico, devido à existência das duplas ligações conjugadas da maioria dos ácidos resínicos do primeiro tipo [12].

*Tabela 4 - Tempos de Oxidação Induzida (OITs) de diversos ácidos resínicos, determinados por HPDSC [12].*

<b>Tipo de ácido resínico</b>	<b>Ácido resínico</b>	<b>Tempo de oxidação induzida (100°C) (min)</b>
<b>Abiético</b>	Desidroabiético	1536
	Abiético	1
	Neoabiético	1
	Levopimárico	1
	Palústrico	32
<b>Isopimárico</b>	Isopimárico	80

O ácido desidroabiético é de longe o mais resistente à oxidação por possuir o anel C desidrogenado (aromático) e não conter, portanto, ligações duplas conjugadas. Dos ácidos resínicos analisados neste estudo o segundo mais estável é o ácido isopimárico. O carbono quaternário da posição 13 deste ácido e de todos os outros ácidos do tipo pimárico/isopimárico impede que a dupla ligação exocíclica faça parte de um sistema de ligações conjugadas, conferindo-lhes assim maior resistência oxidativa [6,12].

Quando exposto ao ar atmosférico no estado puro, o ácido palústrico não oxida enquanto o ácido abiético rapidamente reage com o oxigénio e torna-se amarelado [6]. Na análise térmica de calorimetria diferencial, o ácido palústrico em estado puro evidência igualmente uma estabilidade oxidativa superior relativamente aos outros ácidos do tipo abiético (abiético, neoabiético e levopimárico), que não resistem mais do que um minuto de experiência [12].

Na Tabela 5 encontram-se os valores dos tempos de oxidação induzida para os três tipos de colofónia.

*Tabela 5 - Tempos de Oxidação Induzida (OITs) de várias colofónias, determinados por HPDSC [12].*

<b>Tipo de colofónia</b>	<b>Tempo de oxidação induzida (100°C) (min)</b>
<b>Gema</b>	30
<b>Tall Oil</b>	13
<b>Cepos</b>	11
<b>Cepos (partículas finas)</b>	6

Os resultados mostram que a colofónia de gema é a que apresenta maior estabilidade oxidativa. Comparando esta colofónia com a colofónia do Tall Oil, a primeira é muito mais estável, não só por conter teores igualmente repartidos de ácidos do tipo abiético (ver Tabela 2) e do tipo pimárico/isopimárico na sua composição, mas também pela eventual existência de compostos naturais inibidores de oxidação [12], como os taninos da madeira. A colofónia do Tall Oil, apesar de ter um elevado teor de ácido desidroabiético que lhe confere grande estabilidade, tem também um elevado teor de ácido abiético, que é muito suscetível a reacções de oxidação [16].

Dos três tipos de colofónia a que exhibe menor estabilidade oxidativa é a colofónia de cepos, menor ainda quando esta esteve finamente fragmentada e exposta ao ar atmosférico antes da análise térmica

de calorimetria diferencial de varrimento de alta pressão. De facto, durante este período a maior área superficial disponível para o ataque do oxigénio acelerou o início da oxidação, degradando-se, por fim, mais cedo na análise térmica [6,12].

### 3.2.1.1. *Foto-oxidação da colofónia*

A oxidação da colofónia pode também ser desencadeada pela incidência de radiação ultravioleta [6,14]. Diversos estudos foram realizados sobre esta matéria com o intuito de perceber e melhorar a resistência oxidativa da colofónia às condições ambientais.

Jia-Ling Liu *et al* [14] procedeu à oxidação da colofónia de gema fazendo incidir radiação ultravioleta com um comprimento de onda de 365 nm (idêntico ao comprimento de onda da radiação UV que atinge a superfície terrestre), a diversas intensidades ( $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ) sob uma atmosfera de oxigénio e concluiu que a velocidade da reacção de oxidação aumenta com o aumento da intensidade da radiação. De facto, as reacções de foto-oxidação potenciam o contacto entre as moléculas no estado fundamental e o oxigénio, acelerando assim a taxa de oxidação [14]. Deste modo, a oxidação da colofónia por via foto-química pode ser minimizada ou até mesmo eliminada pelo controlo da luz que incide nesta [14].

Tal como a oxidação provocada pelas altas temperaturas e subsequente formação de radicais livres, a foto-oxidação dos ácidos resínicos constituintes da colofónia também produz uma série de peróxidos e hidroperóxidos. Na Figura 13 que se segue estão ilustradas as estruturas resultantes da referida oxidação. O ácido levopimárico forma peróxidos endocíclicos que são depois convertidos em exocíclicos pelo fornecimento da baixa energia de activação; o ácido palústrico gera endoperóxidos; o ácido neoabiético produz diperóxidos, nomeadamente um peróxido endocíclico e um hidroperóxido exocíclico e o ácido abiético origina uma molécula com dois peróxidos [6].

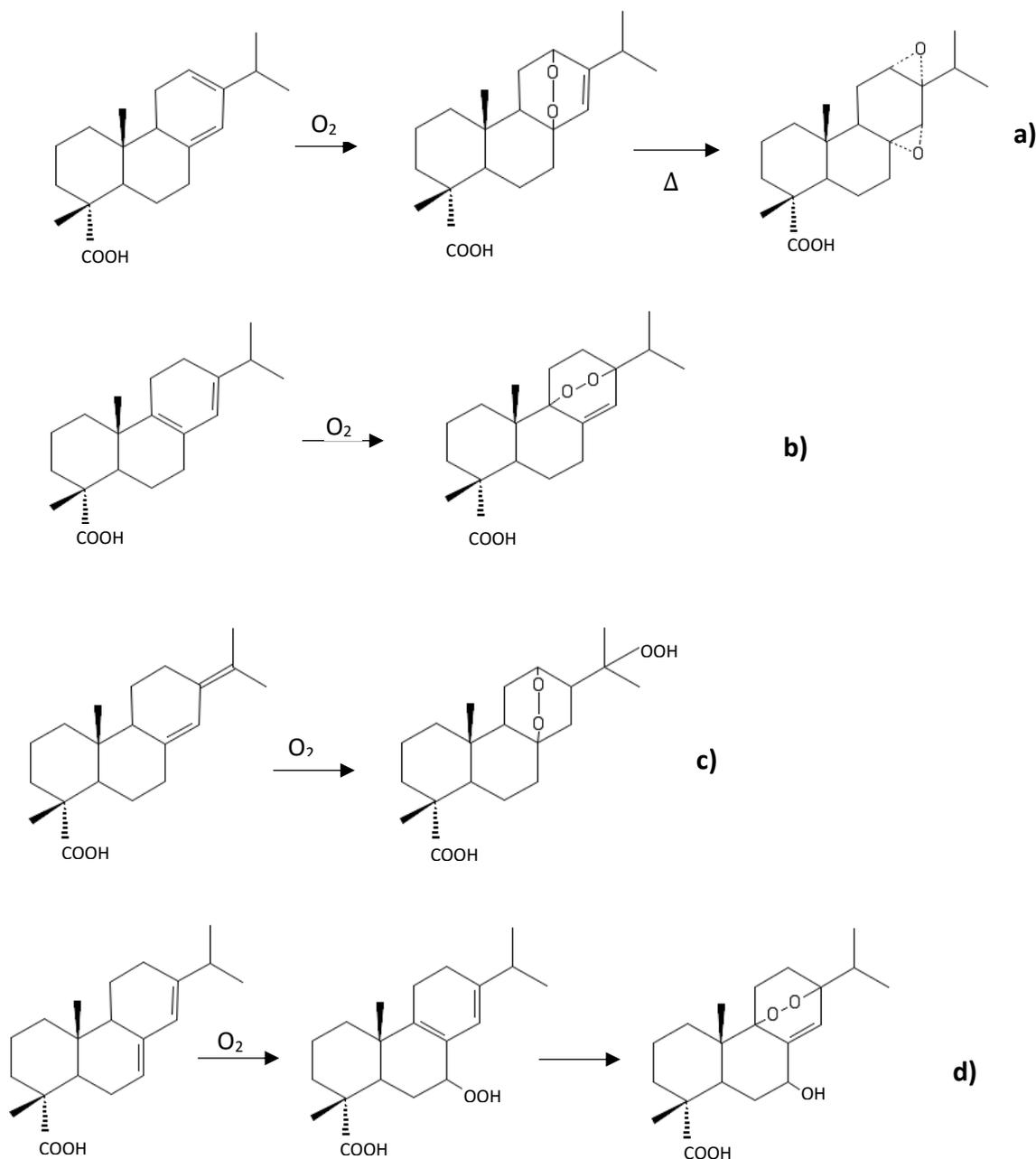


Figura 13 - Estruturas moleculares resultantes da oxidação fotoquímica dos ácidos do tipo abiético: a) foto-oxidação do ácido levopimárico, b) foto-oxidação do ácido palústrico, c) foto-oxidação do ácido neoabiético e d) foto-oxidação do ácido abiético [6].

Os ácidos do tipo pimárico e isopimárico, por não conterem duplas ligações conjugadas, são relativamente mais estáveis e formam apenas monoperóxidos endocíclicos [6], enquanto alguns dos ácidos do tipo abiético formam diperóxidos, tal como já foi referido anteriormente. Este é mais um facto que comprova a maior vulnerabilidade dos ácidos do tipo abiético relativamente aos ácidos do tipo pimárico e isopimárico.

Em suma, a colofónia degrada-se quando sujeita a radiação ultravioleta e a altas temperaturas. A oxidação térmica é, no entanto, o fenómeno que tem maior importância e que representa a maior preocupação na deterioração da cor. Sob altas temperaturas a formação de radicais livres é acelerada, as cinéticas de reacção são mais elevadas, permitindo, por consequência, uma rápida reacção do

oxigénio presente no meio com as moléculas dos ácidos resínicos que se encontram num estado de rearranjo, e portanto mais vulneráveis.

### 3.2.2. Aumento da estabilidade oxidativa da colofónia

Existem dois processos que podem conferir uma estabilidade oxidativa superior à colofónia, a Isomerização e Dismutação e a Hidrogenação. Segue-se uma exposição dos dois métodos vulgarmente utilizados na indústria resineira.

#### 3.2.2.1. *Isomerização e Dismutação*

A dismutação ou desproporção da colofónia consiste na troca de átomos de hidrogénio entre moléculas de ácidos resínicos, onde alguns são desidrogenados e outros são hidrogenados. A colofónia dismutada caracteriza-se pela boa resistência à oxidação, redução da fragilidade e elevada estabilidade térmica, com subsequente aclaramento da cor – uma das propriedades mais importantes desta substância [10,11]. Devido a tais propriedades excepcionais, a colofónia dismutada constitui vulgarmente uma matéria-prima de excelência para a produção de adesivos (*hot melt e pressure-sensitive adhesives*), tintas de impressão, resinas ABS, borracha estireno butadieno, entre outras aplicações onde se pretende uma estabilidade oxidativa superior [10,11].

A colofónia pode ser eficazmente estabilizada pelo simples fornecimento de calor a temperaturas entre 200 e 270°C [11]. Nestas condições, a isomerização e as reacções catalíticas da dismutação (em inglês “*disproportionation*”) dos ácidos resínicos, principalmente os do tipo abiético (graças às duplas ligações conjugadas quimicamente reactivas), ocorrem concomitantemente e de forma interligada [6, 11]. Assim, pela acção do calor ocorrem rearranjos nas duplas ligações conjugadas dos ácidos do tipo abiético, onde os diversos ácidos isomerizam até uma estrutura mais estável a elevadas temperaturas (acima dos 200°C) – o ácido abiético [11]. Mais especificamente, o ácido levopimárico (existente apenas a baixas temperaturas e com um teor apreciável somente na gema do pinheiro) é convertido em abiético, neoabiético e palústrico [17,18]; os ácidos neoabiético e palústrico são isomerizados em abiético [6]. Na Figura 14 encontra-se esquematizado o mecanismo das reacções de isomerização seguidas de dismutação.

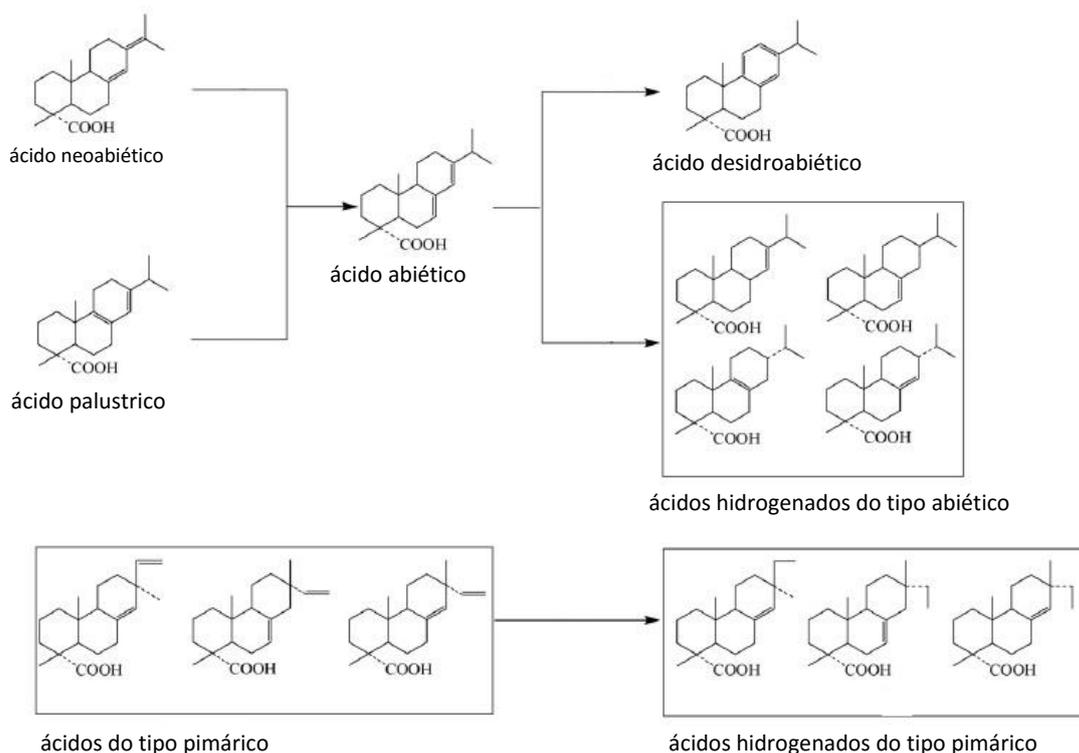


Figura 14 - Rede de reações de isomerização e dismutação catalítica da colofónia com catalisador Pd/C [10].

Para que a dismutação prossiga é imprescindível a presença de um catalisador. Caso contrário, a isomerização dos ácidos resínicos atingiria um estado de equilíbrio, em que a concentração de ácido abiético ascenderia aos 80% da quantidade total dos ácidos [11]. O catalisador mais vulgarmente utilizado nesta operação é o paládio suportado em carbono (Pd/C) devido à sua eficiência, havendo, no entanto, outras possibilidades como os ácidos minerais fortes, o iodo, o enxofre, o dióxido de enxofre, o selénio e o níquel de Raney [6,10,11].

Deste modo, na presença de um catalisador e sob temperaturas entre 200 e 270°C, o ácido abiético resultante da isomerização dos outros ácidos pode ser então desidrogenado, ou seja, facilmente perde átomos de hidrogénio rearranjando-se de seguida, formando o ácido desidroabiético, o componente mais abundante e que confere a estabilidade oxidativa excepcional à colofónia dismutada [11]. Por outro lado, os átomos de hidrogénio são preferencialmente transferidos para o grupo vinil dos ácidos do tipo pimárico e isopimárico, estruturas muito susceptíveis à hidrogenação, formando-se assim ácidos dihidropimáricos e dihidroisopimáricos [6]. Apenas um baixo teor de ácido dihidroabiético é obtido, já que a estrutura original (ácido abiético) tem maior facilidade em perder átomos de hidrogénio (desidrogenação) do que absorve-los (hidrogenação) [6,11]. No final do processo obtém-se uma mistura de ácidos resínicos desidro e hidrogenados, com maior resistência à degradação oxidativa. A Figura 15 ilustra a evolução dos teores de ácidos resínicos durante a isomerização e dismutação da colofónia, a duas temperaturas diferentes e na presença de igual concentração do catalisador Pd/C.

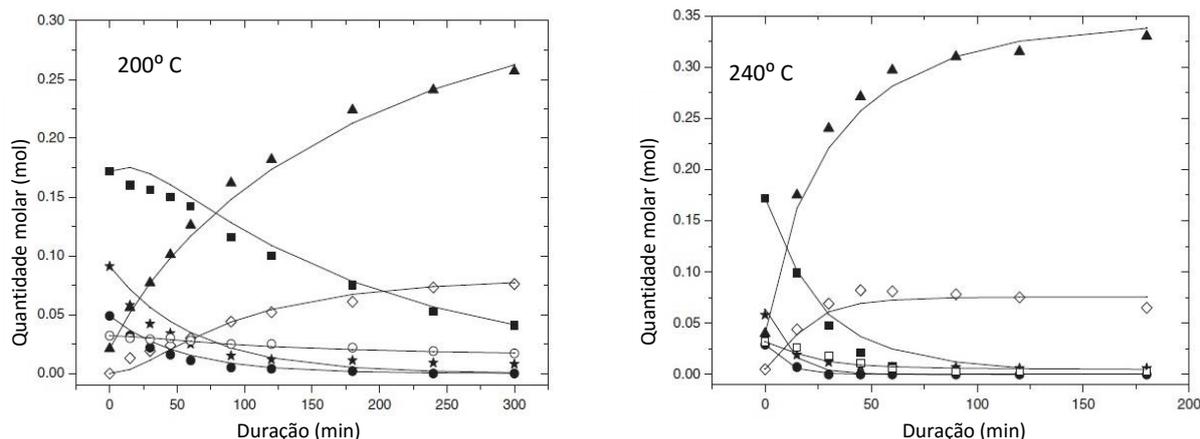


Figura 15 - Variação da concentração de ácidos resínicos durante o processo de dismutação da colofónia com catalisador Pd/C, em isotérmicas de 200 e 240° C. Legenda: ■-Ácido abiético, ▲Ácido desidroabiético, ◊-Ácido dihidroabiético, ○-Ácido palústrico, \*- Ácido neoabiético [11].

Uma temperatura de operação mais elevada permite uma dismutação mais rápida da colofónia. O catalisador Pd/C, que actua como um absorvedor de átomos de hidrogénio, tem maior selectividade para as reacções de desidrogenação que as de hidrogenação. Além deste, outro factor pode ser indicado para justificar o maior teor de espécies desidrogenadas em relação às hidrogenadas: o hidrogénio removido pode escapar-se do meio reaccional, arrastado pelas correntes de gás inerte, não permitindo assim uma subsequente absorção deste por parte dos ácidos resínicos aceitadores [11].

De entre os três tipos, as colofónias de gema e de cepos são mais recomendáveis para dismutar que a colofónia tall oil, dada a possibilidade de envenenamento do catalisador Pd/C pela presença natural de vestígios de enxofre. No entanto, do ponto de vista da concentração de ácido desidroabiético passível de se obter no final da dismutação, a colofónia tall oil é igualmente interessante para o efeito, já que à partida contém mais de 35% de ácido abiético, 25 a 30% de desidroabiético e ainda cerca de 10 a 15% de outros ácidos do tipo abiético que podem ser isomerizados a ácido abiético e finalmente originar ácido desidroabiético [6].

De salientar ainda, que durante os processos de conversão da colofónia, por exemplo a esterificação, simultaneamente ocorre também a dismutação, mais ainda se existirem catalisadores da dismutação como o enxofre, presente em quantidades vestigiais na colofónia Tall Oil. A Esterificação é, por si só, também considerada um método que confere maior resistência à colofónia [6,7,10,11].

### 3.2.2.2. Hidrogenação

A insaturação conjugada dos ácidos do tipo abiético confere à colofónia uma elevada vulnerabilidade oxidativa, com subsequente declínio da qualidade, como o escurecimento e a perda de adesividade. A estabilidade oxidativa da colofónia pode ser eficazmente aumentada pela eliminação das duplas ligações conjugadas dos ácidos do tipo abiético, recorrendo-se a reacções de hidrogenação – o método de excelência para estabilizar a colofónia [6,26,27]. Assim, a hidrogenação reduz a capacidade da colofónia em absorver oxigénio, produzindo um produto mais claro, mais estável termicamente e com maior tempo de vida útil [27].

Industrialmente a hidrogenação da colofónia é realizada a temperaturas entre 220 e 270<sup>0</sup> C e sobre pressão elevada, entre os 12 e 35 Mpa, na presença de catalisadores de metais nobres, como o Pd/C e o Rh/C [6,26]. Devido aos elevados custos e da fraca disponibilidade destes metais, existe uma tendência crescente para se utilizar o níquel no lugar do paládio ou do ródio. Apesar dos catalisadores de níquel apresentarem uma actividade menor em relação aos metais nobres, estes estão a ser cada vez mais utilizados e alvo de melhorias (reactividade e recuperação) nas reacções de hidrogenação devido ao seu baixo custo, elevada disponibilidade e fraca toxicidade [26].

A elevada reactividade da dupla ligação conjugada dos ácidos do tipo abiético, permite que estes ácidos sejam parcialmente hidrogenados com relativa facilidade, formando estruturas dihidrogenadas, conforme se pode ver na Figura 16. Após a hidrogenação da primeira dupla ligação, a hidrogenação da segunda é dificultada, por um lado devido à ausência da reactividade da dupla ligação conjugada e por outro, pelos efeitos de obstrução estereoquímica resultantes da primeira hidrogenação. Ainda assim é possível obter-se uma baixa percentagem de ácidos do tipo abiético totalmente hidrogenados – tetrahydroabiéticos, pela aplicação de maior pressão e concentração de hidrogénio no meio reaccional [6,26].

O grupo vinil dos ácidos do tipo pimárico são também facilmente hidrogenados, produzindo-se ácidos dihidrogenados do tipo pimárico, estando representadas na Figura 16 as moléculas resultantes mais vulgares. A tetrahidrogenação dos ácidos pimáricos é bastante difícil e requer condições operatórias mais severas, analogamente à hidrogenação completa dos ácidos abiéticos [6,26]. Em colofónia hidrogenada, embora em muito baixas concentrações, já foram identificadas as seguintes espécies: ácido tetrahidropimárico e ácido tetrahydroisopimárico [6].

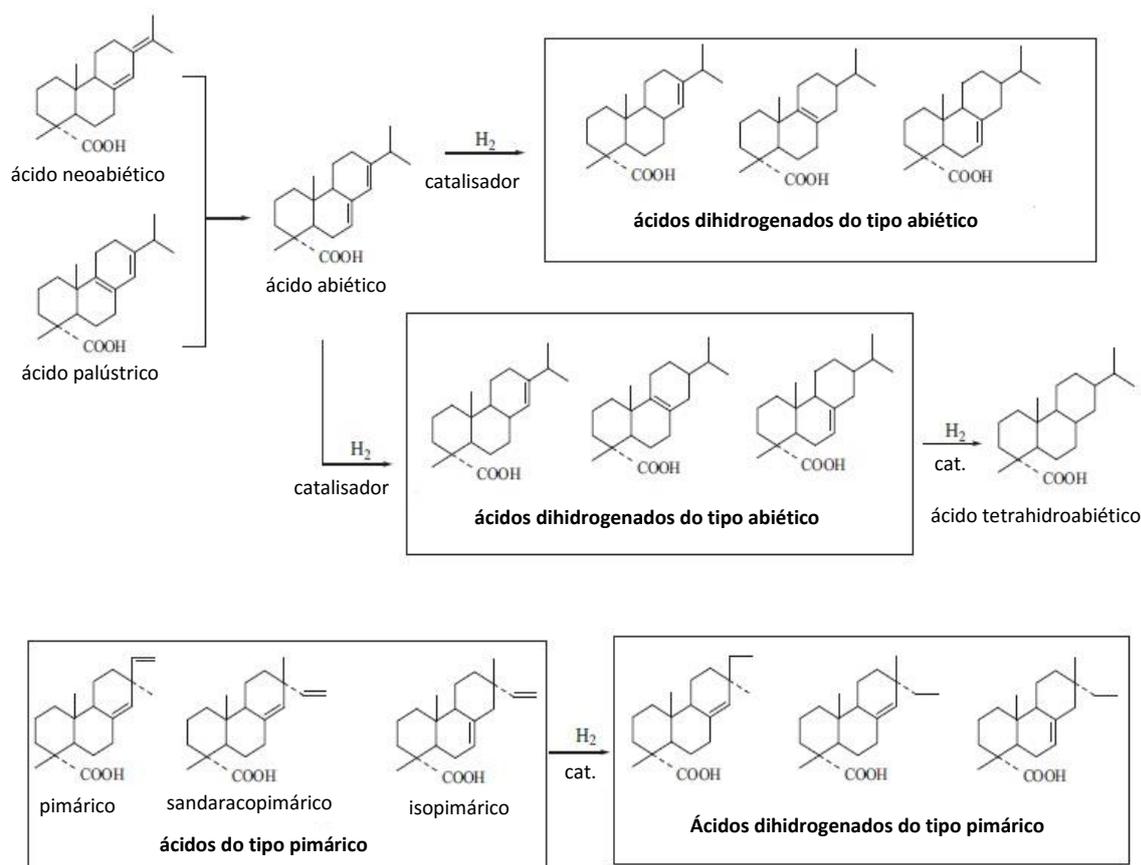


Figura 16 - Rede de reações durante o processo de Hidrogenação da colofónia sob atmosfera de  $H_2$  pressurizada e na presença do catalisador Ni/FC3R (Níquel suportado em Fluid Catalytic Cracking Catalyst Residue) [26].

Na Tabela 6 estão registados os valores dos tempos de oxidação induzida (um indicador da resistência oxidativa) das colofónias modificadas, onde se verifica que os processos de dismutação e isomerização conferem uma estabilidade oxidativa evidente. É também notório que um grau superior de hidrogenação resulta no aumento da resistência ao ataque do oxigénio.

Tabela 6 - Tempos de Oxidação Induzida (OITs) de várias colofónias modificadas, determinados por HPDSC [12].

Tipo de colofónia	Tempo de oxidação induzida (100°C) (min)
<b>Gema (Original)</b>	30
<b>Dismutada</b>	304
<b>Parcialmente Hidrogenada</b>	224
<b>Hidrogenada</b>	290

A colofónia hidrogenada é especialmente utilizada no fabrico de resinas para adesivos das mais exigentes aplicações, naquelas em que se pretende uma elevada resistência à oxidação e à degradação da cor. Além disso, as resinas (ésteres, normalmente) de colofónia hidrogenada apresentam um grande leque de compatibilidades com os mais diversos copolímeros utilizados na síntese dos adesivos (*Hot Melt Pressure Sensitive Adhesive*), como o etileno-vinil-acetato (EVA), o estireno-isopreno-estireno (SIS), o estireno-butadieno-estireno (SBS) e o poliisobutileno (PIB) [6,27].

Assim, os adesivos produzidos com colofónia hidrogenada são caracterizados por possuírem uma cor mais clara, excelente adesividade (balanço correcto entre as forças coesivas e forças adesivas) e uma maior estabilidade destas propriedades. Deste modo, este tipo de adesivos é mais resistente à degradação térmica e têm um tempo de vida útil superior [27].

Outras aplicações para a colofónia hidrogenada são a sua utilização na indústria alimentar, farmacêutica e soldadura. Recentemente encontram-se em desenvolvimento outro tipo de utilizações para a colofónia hidrogenada como a síntese de surfactantes aniónicos, cosméticos e produção de isolamentos [26].

### 3.3. Esterificação da Colofónia

A esterificação da colofónia é um processo com mais de um século de existência e que desde então tem sido alvo de melhorias e alterações sucessivas para as mais diversas aplicações nos dias de hoje [6,28].

Consiste essencialmente na reacção entre os grupos carboxílicos dos ácidos resínicos (da colofónia) e os hidroxilos dos álcoois. Estes álcoois são adicionados ao meio reaccional e são normalmente polihídricos, isto é, possuem mais do que um grupo funcional hidroxilo. Os poli-álcoois glicerina e pentaeritritol são dos mais utilizados, podendo também ser empregues o etilenoglicol, o dietilenoglicol e o trietilenoglicol [6,7,28].

#### 3.3.1. O processo

Na Figura 17 encontra-se a reacção de esterificação dos ácidos resínicos da colofónia com o glicerol.

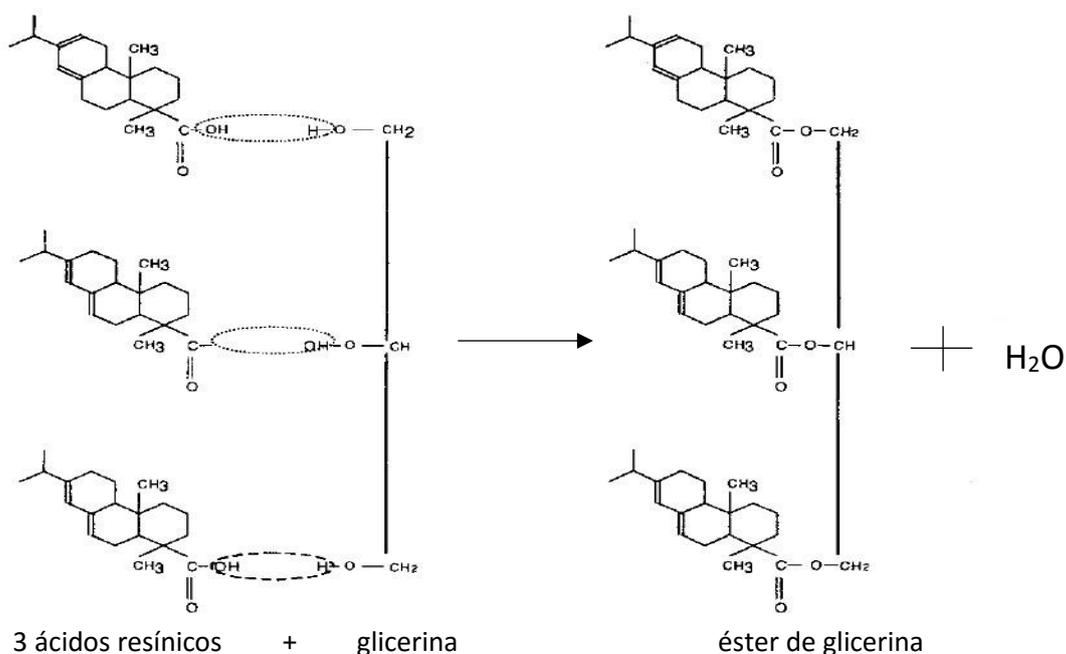


Figura 17 - Reacção de esterificação entre os ácidos resínicos e glicerina [29].

No início do processo o meio reaccional é relativamente polar [7,28], contendo ácidos carboxílicos e álcoois, com um índice de ácido de 170 a 180 mgKOH/g. A esterificação é uma reacção reversível e como tal, toda a água formada como subproduto tem de ser removida de forma a deslocar o equilíbrio da reacção no sentido da formação de ésteres e permitir assim que a esterificação prossiga. No final da reacção, pretende-se obter um produto com um índice de ácido baixo, isto é, entre 10 e 20 mgKOH/gresina, sem álcoois por reagir, sob pena destes contribuírem indesejavelmente para o abaixamento do ponto de amolecimento e diminuírem a resistência do éster à água [6].

Normalmente os ésteres de colofónia são produzidos por lotes a altas temperaturas e sob atmosfera inerte (por exemplo, azoto molecular) para prevenir a oxidação [6]. Neste tipo de operações o gás inerte tem de ser de elevada pureza e o sistema tem de ser completamente estanque, pois a presença de oxigénio mesmo a baixas concentrações (>0,2% no gás inerte) contribui drasticamente para o indesejado escurecimento do éster [6]. Os intervalos de temperatura variam consoante o poliálcool utilizado: 240 - 280°C quando se utiliza glicerina e 260-280°C quando se utiliza pentaeritritol [6,7]. De facto, as temperaturas elevadas conferem às moléculas mobilidade e eliminam-se assim as obstruções estereoquímicas provocadas pelas ligações entre os grupos carboxílicos e hidroxilos [6], com vista a obtenção de álcoois totalmente esterificados. Isto é, pretende-se no caso de glicerina obter triésteres e no caso de pentaeritritol obter tetraésteres.

A concentração de álcool a adicionar também varia consoante a espécie. No caso do glicerina são vulgarmente usados teores entre 7 e 15% e no caso do pentaeritritol entre 10 a 18% [7].

Ao meio reaccional podem ainda ser adicionados catalisadores, que conferem uma maior velocidade à reacção [6]. Uma reacção mais rápida tem a vantagem de reduzir a duração da esterificação e, por consequência, permite obter mais facilmente ésteres com uma cor mais clara, já que a resina está sujeita durante menos tempo a temperaturas altas. Os catalisadores são usados com uma concentração que varia entre 0,01 e 0,5%, dos quais se salientam os óxidos e sais de metais alcalino-terrosos, como o cálcio (acetato e hidróxido) ou o magnésio [6].

Os antioxidantes e/ou agentes de branqueamento à base de fenóis, sulfitos e fosfitos são também adicionados logo no início da reacção para impedir a oxidação e subsequente degradação da cor dos ésteres de colofónia [6], conforme se entrará em detalhe mais à frente.

Uma vez concluída a reacção de esterificação, é necessário remover os componentes indesejados do produto final, tais como álcoois e ácidos resínicos não reagidos, vestígios de água e óleo de colofónia (que se forma acima dos 300°C, pela descarboxilação dos ácidos resínicos). Para o efeito é aplicado vácuo e/ou vapor. Esta remoção de componentes confere ao produto maior rigidez, maior ponto de amolecimento e maior resistência à água [6]. Adicionalmente pode haver ainda uma passagem da resina por um evaporador com a finalidade de uma purificação superior, conforme será abordado mais à frente.

### 3.3.1.1. Reacção de Diels-Alder

Antes da esterificação propriamente dita, outra reacção pode ter lugar com o intuito de formar monómeros polifuncionais e originar, em última instância, oligoésteres de colofónia [32].

A reacção Diels-Alder é uma das reacções de cicloadição mais importantes da química orgânica, onde se estabelece uma ligação entre dois carbonos de um dieno conjugado e a dupla ligação C=C de um composto contendo pelo menos um grupo carbonilo [33]. Nesta situação em particular, a referida reacção dá-se entre os ácidos resínicos do tipo abiético e outros ácidos, nomeadamente o anidrido maleico e o ácido fumárico, originando um aducto tetracíclico e polifuncional [31,32,33]. Assim, é estabelecida uma ligação entre os carbonos C8 e C12 dos ácidos resínicos e os dois carbonos da dupla ligação C=C do anidrido maleico ou ácido fumárico.

Na Figura 18 estão representadas as estruturas moleculares do anidrido maleico e do ácido fumárico, bem como as estruturas resultantes após a reacção Diels-Alder: aducto de colofónia e anidrido maleico e aducto de colofónia e ácido fumárico.

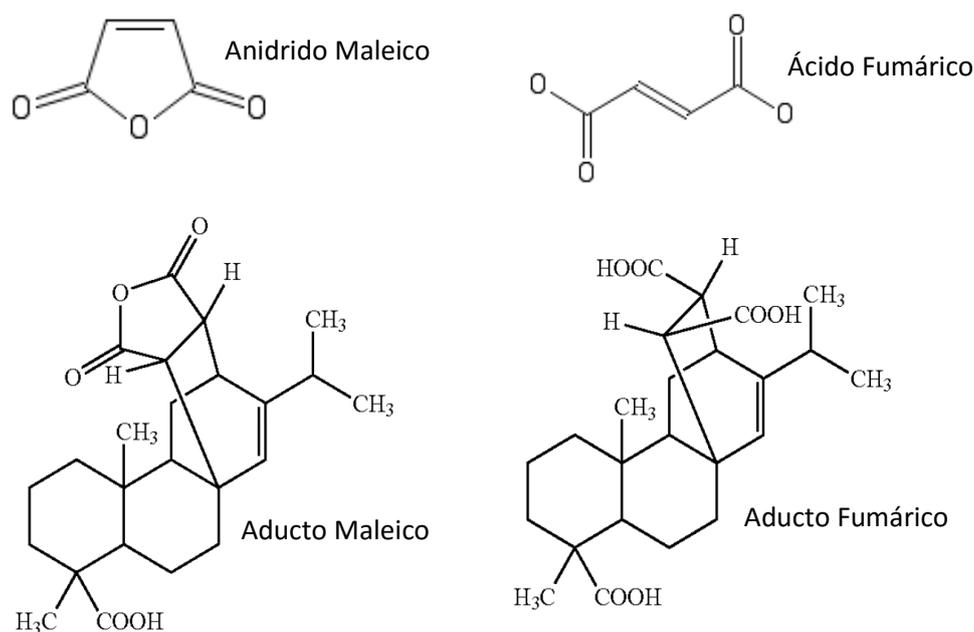


Figura 18 - Estruturas moleculares do anidrido maleico e ácido fumárico e aductos de colofónia correspondentes [32].

Após a reacção Diels-Alder, o anidrido maleico ligado ao ácido resínico é sujeito a hidratação. No meio reaccional, sob temperaturas elevadas e na presença de água (vapor ou a resultante da esterificação), a ligação anidra do anidrido maleico quando hidratada abre e origina dois grupos carboxílicos. Assim, a reacção Diels-Alder tem como principal função a conversão de um monoácido em triácido, o que permitirá, subseqüentemente, a criação de uma variedade enorme de estruturas ramificadas (oligómeros).

No caso do ácido fumárico, a hidratação não ocorre pois os dois grupos carboxílicos já se encontram formados antes da reacção Diels-Alder.

Depois da formação dos aductos maleico e fumárico, são adicionados os álcoois pentaeritritol ou glicerina, prosseguindo a reacção de esterificação de forma análoga às esterificações de colofónia sem modificação maleica ou fumárica. Esta esterificação vai originar estruturas de maior peso molecular, uma vez que existem agora triácidos em vez de monoácidos.

### 3.3.2. Propriedades e aplicações dos ésteres de colofónia

#### 3.3.2.1. Ésteres de Glicerina e Pentaeritritol

Na Figura 19 encontram-se representadas as estruturas moleculares de dois dos ésteres de colofónia mais vulgares, cuja sua aplicação fundamental é em adesivos (*Hot Melt e Pressure Sensitive Adhesives*): o éster de glicerina e o éster de pentaeritritol.

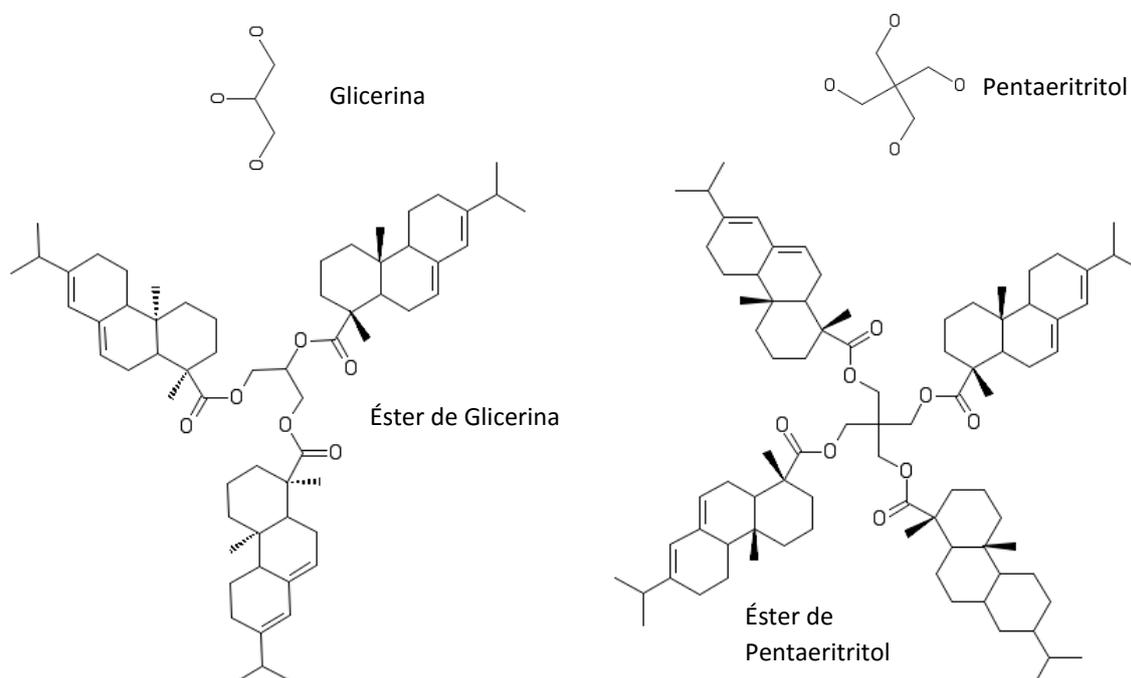


Figura 19 - Estruturas moleculares dos álcoois glicerina e pentaeritritol e ésteres correspondentes.

O tipo de álcool utilizado na esterificação é decisivo para as propriedades finais do éster, nomeadamente o peso molecular e o ponto de amolecimento. Assim, com o pentaeritritol, que contém quatro grupos hidroxilo e permite fazer quatro ligações éster, obtêm-se estruturas maiores e com maior peso molecular (cerca de 30% superior comparativamente ao éster de glicerina), e ainda, por consequência, maior ponto de amolecimento [6,29]. Um éster de glicerina tem normalmente um ponto de amolecimento em redor dos 85°C, enquanto um éster de pentaeritritol não vai além dos 105°C [24,29]. Esta diferença de valores dos pontos de amolecimento (entre outras propriedades) afecta significativamente a compatibilidade com os mais diversos hidrocarbonetos utilizados na preparação de adesivos, o que resulta em variações no balanço das forças coesivas e adesivas [29]. Na Tabela 7 encontra-se uma síntese com as propriedades principais dos dois ésteres referidos.

Tabela 7 - Propriedades físico-químicas dos ésteres de glicerina e pentaeritritol [24].

Propriedade	Éster de Glicerina	Éster de Pentaeritritol
Cor (Escala de Gardner)	1 - 5	1 - 5
Ponto de Amolecimento (°C)	80 - 90	95 - 105
Índice de ácido (mgKOH/g <sub>resina</sub> )	0 - 20	0 - 20
Massa Molecular Média (g/gmol)	780 - 860	980 - 1200

Além das aplicações já mencionadas, estes ésteres são vulgarmente utilizados como ligantes na formulação de tintas para marcação de estradas [30], na indústria metalúrgica (actuando como fundentes, limpando quimicamente os metais a serem soldados), na indústria papelreira como neutralizadores e como goma base na produção de pastilhas elásticas. São também usados como promotores de cristalização na produção de polipropilenos, no fabrico de sistemas de revestimento de dispersão controlada em comprimidos de fórmulas farmacêuticas e em produtos fitossanitários [28].



Figura 20 - Flocos de ésteres de colofónia e pentaeritritol.

### 3.3.2.2. Ésteres de Trietilenoglicol

Na Figura 21 encontram-se representadas as estruturas moleculares do trietilenoglicol e o diéster correspondente.

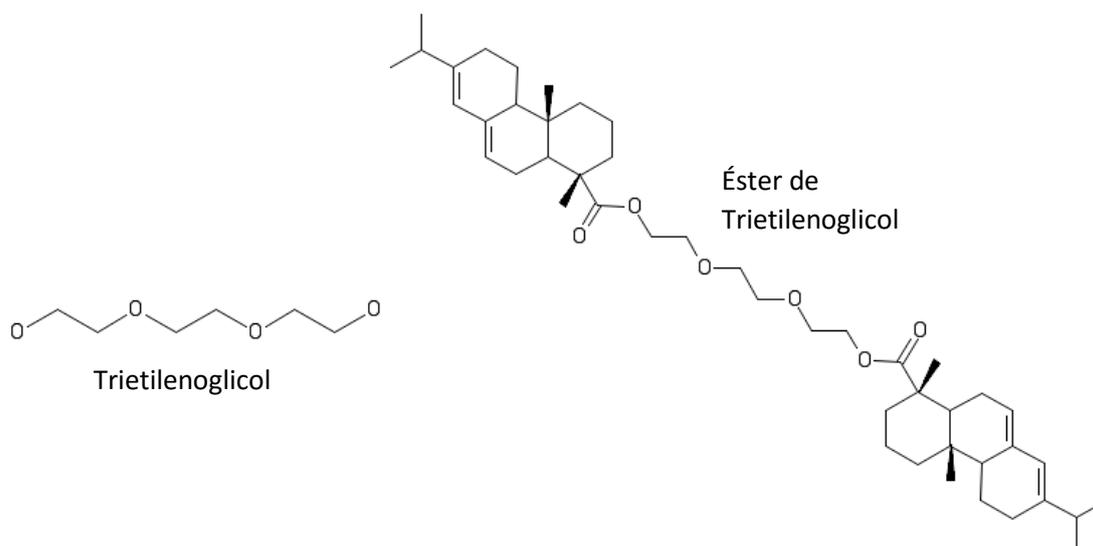


Figura 21 - Estruturas moleculares do trietilenoglicol e o diéster correspondente.

O éster de trietilenoglicol caracteriza-se por se encontrar no estado líquido à temperatura ambiente. Esta propriedade permite a sua aplicação preferencial em ceras depilatórias ou noutro tipo de produtos cosméticos em que seja necessária adesividade [30]. Pode também ser utilizado na formulação de adesivos onde seja necessária uma flexibilidade acrescida, como são o caso dos adesivos para revestimento de soalhos e auto-adesivos, bem como adesivos de base solvente. Na Tabela 8 encontra-se uma síntese com as propriedades principais do éster de trietilenoglicol.

Tabela 8 - Propriedades físico-químicas do éster de trietilenoglicol [24].

Propriedade	Éster de Trietilenoglicol
Cor (Escala de Gardner)	1 - 5
Índice de ácido (mgKOH/g <sub>resina</sub> )	0 - 20
Viscosidade a 40°C (Pa.s)	2 - 500
Massa Molecular Média, Mn (g/mol)	680 -720

### 3.3.2.3. Ésteres de Aductos Maleicos e Fumáricos

Na Figura 22 estão representados exemplos de estruturas moleculares possíveis dos aductos de anidrido maleico e ácido fumárico com colofónia parcialmente esterificados com glicerina. Importa referir que as estruturas não estão totalmente esterificadas com o intuito de tornar o esquema mais simples, sendo portanto óbvio que onde existem grupos hidroxilo e/ou carboxílicos disponíveis podem formar-se ligações éster. O anidrido maleico constituinte do aducto encontra-se no estado desidratado para facilitar a sua identificação na estrutura. Na Figura 22, o ácido fumárico e o anidrido maleico estão circundados a verde e as moléculas de glicerina a azul.

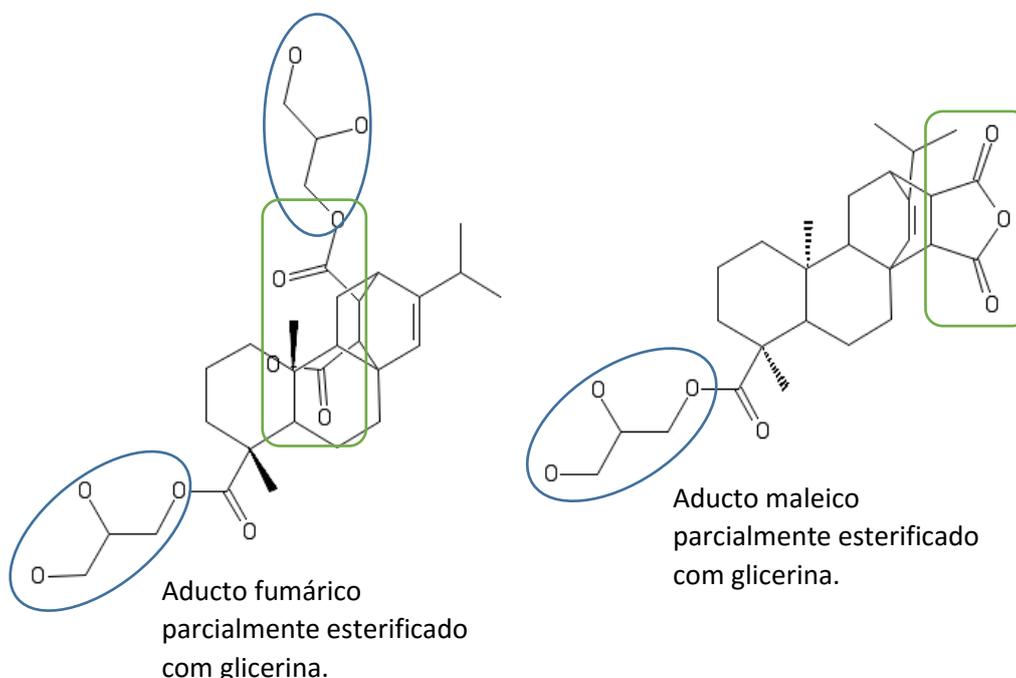


Figura 22 - Estruturas moleculares dos aductos fumárico e maleico parcialmente esterificados com glicerina.

Como referido anteriormente, os triácidos seguidos de esterificação, permitem a formação de uma grande variedade de estruturas ramificadas e, por consequência, de maior peso molecular. Assim, os ésteres com modificação maleica ou fumárica caracterizam-se (relativamente ao éster de pentaeritritol) pelos maiores pontos de amolecimento, o aumento da dureza da resina e redução da fragilidade [31]. Este tipo de ésteres, quando incorporados na aplicação final, permitem uma melhor formação de filme, uma capacidade de molhagem superior e ainda um aumento da estabilidade térmica e oxidativa e resistência à radiação UV [31]. De facto, aquando da formação do aducto pela reacção Diels-Alder, o sistema de duplas ligações conjugadas dos ácidos resínicos do tipo abiético é desfeito, reduzindo-se assim a reactividade/susceptibilidade em relação ao oxigénio.

Na Tabela 9, encontra-se uma síntese com as propriedades principais dos aductos esterificados.

*Tabela 9 - Propriedades físico-químicas dos ésteres de aductos maleico e fumárico [24].*

<b>Propriedade</b>	<b>Éster de Aducto Maleico/Fumárico de colofónia</b>
<b>Cor (Escala de Gardner)</b>	1 - 7
<b>Ponto de Amolecimento (°C)</b>	100 - 170
<b>Índice de ácido (mgKOH/g<sub>resina</sub>)</b>	20 - 80
<b>Massa Molecular Média, Mn (g/mol)</b>	1050 - 1650

A massa molecular média das duas resinas são sensivelmente idênticas uma vez que o ácido fumárico e o ácido maleico (anidrido maleico hidratado) são isómeros e ambos originam um triácido após reacção Diels-Alder.

Os ésteres de aductos maleico e fumárico são essencialmente empregues na formulação de tintas litográficas e outros tipos de tintas de impressão, como dispersante de pigmentos e veículo base, bem como na síntese de isolamentos anticorrosivos para metais e vernizes para madeira [34-36]. Além de todas estas aplicações, podem ainda ser usados no fabrico de adesivos, especialmente para aplicações onde seja necessária uma maior resistência térmica e oxidativa.

### 3.4. Estabilidade Oxidativa do Éster de Colofónia

Ao longo dos últimos anos tem-se verificado um aumento da consciencialização ambiental e, por conseguinte, uma tentativa crescente de substituir matérias-primas de origem petroquímica por outras de origem renovável e com menor impacto ambiental. No campo dos adesivos, os ésteres de colofónia, com destaque para os ésteres de pentaeritritol e glicerina, estão a ser cada vez mais utilizados no fabrico de adesivos (*Hot Melt e Pressure Sensitive Adhesive*). Todavia, as exigências sobre as propriedades são cada vez mais elevadas, nomeadamente, pretende-se que o adesivo resultante (à base de éster de pentaeritritol ou glicerina) tenha um elevado poder de adesão e que seja estável oxidativa e termicamente, isto é, que seja claro desde o fabrico e que não escureça ao longo do tempo e/ou quando sujeito a temperaturas elevadas.

Dada a relevância do éster de pentaeritritol para este trabalho, a abordagem sobre a susceptibilidade à oxidação e os métodos utilizados para aumentar a estabilidade oxidativa recairão sobretudo sobre este tipo de éster colofónia.

### 3.4.1. Oxidação do éster de pentaeritritol

A própria esterificação da colofónia é um processo vulgarmente entendido como um método para aumentar a estabilidade oxidativa e subseqüentemente, a obtenção de produtos mais claros [6,7,10,11,37]. Tal facto foi comprovado por J.Minn [12], com recurso à calorimetria diferencial de varrimento de alta pressão (em inglês, HPDSC - *High-Pressure Differential Scanning Calorimetry*), uma técnica de análise térmica, que permitiu determinar a estabilidade oxidativa quer de colofónias, quer dos ésteres de pentaeritritol e glicerina. Os resultados, na Tabela 10, são apresentados na forma de “tempo de oxidação induzida” (em inglês, OIT – *Oxidation Induction Time*), isto é, o tempo ao fim do qual a amostra oxida quando é sujeita a uma isotérmica sob atmosfera de oxigénio de alta pressão.

*Tabela 10 - Tempos de Oxidação Induzida (min) a 100°C de colofónias de gema e do Tall Oil e dos ésteres de pentaeritritol e glicerina, determinados por HPDSC [12].*

<b>Amostra</b>	<b>“Tempo de Oxidação Induzida” a 100°C (min)</b>
<b>Colofónia de Gema</b>	30
<b>Colofónia do Tall Oil</b>	13
<b>Éster de Pentaeritritol</b>	132
<b>Éster de Glicerina</b>	104

De facto, as ligações éster estabelecidas entre os poliálcoois e os ácidos resínicos da colofónia conferem uma maior resistência oxidativa, na medida em que estas e a estrutura molecular resultante provocam obstruções estereoquímicas ao ataque do oxigénio ao reactivo sistema de duplas ligações conjugadas dos ácidos do tipo abiético (os mais abundantes nas colofónias). Após a esterificação da colofónia, as duplas ligações dos ácidos resínicos (centros activos para a reacção com o oxigénio) [6,11,12], mantêm-se inalteradas e, portanto, disponíveis para reagir com o oxigénio. Não foram encontrados mecanismos de oxidação dos ésteres de pentaeritritol (ou outros ésteres derivados da colofónia) na literatura. No entanto, a permanência dos centros activos para a oxidação dos ácidos resínicos após esterificação, sugere que os mecanismos de oxidação do éster de pentaeritritol são análogos aos mecanismos de oxidação da colofónia (ver 3.2.1. Oxidação da colofónia) [13], podendo ocorrer a uma taxa inferior, dado que o acesso do oxigénio às insaturações dos ácidos resínicos é dificultado.

Os ésteres de colofónia com estabilidade oxidativa fraca iniciam precocemente o processo de oxidação, com conseqüente formação de hidroperóxidos. Perante as temperaturas elevadas (>150°C) associadas aos processos de formulação de adesivos, como a mistura de compostos, os hidroperóxidos decompõe-se espontaneamente. Esta decomposição origina produtos que iniciam novas reacções destrutivas na resina/adesivo com formação de substâncias coloradas [13].

### 3.4.2. Aumento da Estabilidade Oxidativa do Éster de Pentaeritritol

Para produzir adesivos (*Hot-Melt Adhesives*) com uma cor clara e viscosidade controlada – duas das propriedades mais importantes durante o tempo de vida do adesivo, é essencial que o éster de pentaeritritol que os constitui tenha uma estabilidade termo-oxidativa elevada [13].

De seguida expõem-se os métodos processuais para aumentar a estabilidade oxidativa dos ésteres de pentaeritritol, actuando quer sobre a matéria-prima (a colofónia), quer no decurso da esterificação.

#### 3.4.2.1. Estabilização da Matéria-Prima

Vulgarmente, quando se pretende um éster de colofónia com resistência oxidativa superior, actua-se sobre a matéria-prima. Neste caso, opta-se por fabricar ésteres de pentaeritritol ou glicerina com colofónia dismutada (ou desproporcionada) ou colofónia hidrogenada (ver 3.2.2. Aumento da Estabilidade Oxidativa da Colofónia). Assim, com ácidos resínicos estabilizados, pela eliminação das duplas ligações conjugadas, quer por hidro, quer por desidrogenação, os ésteres resultantes terão, por conseguinte, menor susceptibilidade à oxidação [27].

Na Figura 23, encontram-se duas moléculas de tetra ésteres de pentaeritritol, uma com quatro ácidos desidroabiéticos (um dos ácidos resínicos mais estáveis [12]) e outra com quatro ácidos resínicos dihidrogenados: dihidroabiético, dihidropalustrico, dihidropimárico e dihidroisopimárico. Todos estes ácidos resínicos estão numa forma relativamente estabilizada, não contendo, portanto, a dupla ligação conjugada que é o centro activo mais importante para as reacções de oxidação da colofónia [6,11,12] e, por consequência, dos ésteres de pentaeritritol.

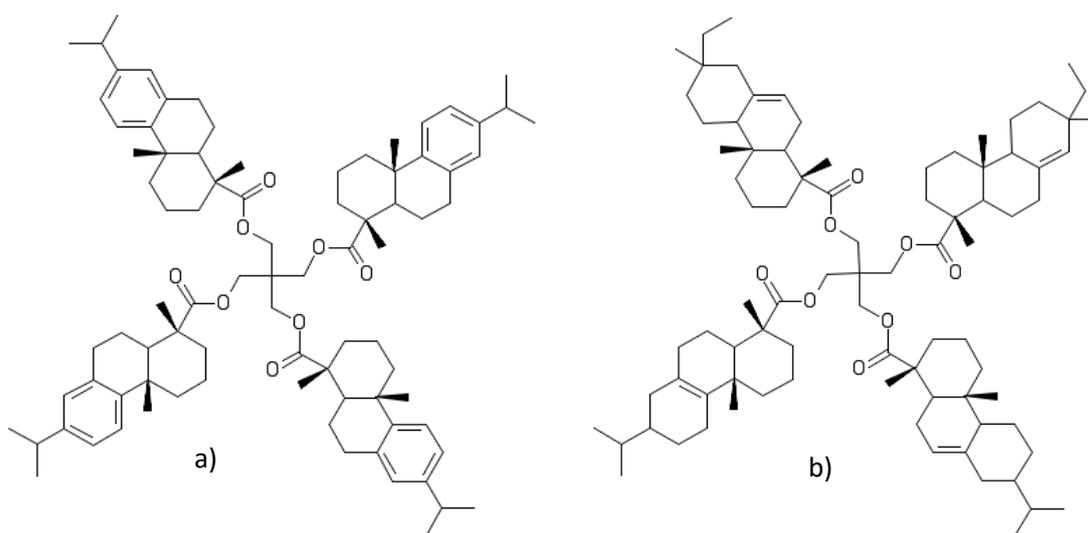


Figura 23 - Estruturas moleculares possíveis de ésteres de pentaeritritol a partir de a) colofónia dismutada; b) colofónia dihidrogenada.

#### 3.4.2.2. Evaporador

Após todo o processo de esterificação (descrito em 3.3. Esterificação da Colofónia) a resina de ésteres de pentaeritritol não é apenas constituída por tetra ésteres, mas sim uma mistura de tetra e triésteres e, em menores concentrações, di e monoésteres. Estão também presentes em baixos teores ácidos

resínicos e compostos neutros da colofónia do Tall Oil, bem como álcoois não reagidos. Mesmo com a passagem de vapor no final da esterificação, não é possível remover todas as substâncias indesejadas. Na Respol existe a possibilidade destes ésteres passarem ainda por uma unidade de purificação, o Evaporador, onde os ésteres são separados de outros componentes de mais baixo peso molecular.

A Tabela 11 mostra os constituintes do éster de colofónia e pentaeritritol, antes e depois do Evaporador.

*Tabela 11 - Composição de uma resina de éster de pentaeritritol em duas etapas distintas: antes e depois do Evaporador [24].*

<b>Composto</b>	<b>Antes do Evaporador, % (m/m)</b>	<b>Depois do Evaporador, % (m/m)</b>
<b>Polímero</b>	18,0	22,4
<b>Tetra-éster</b>	48,7	57,5
<b>Tri-éster</b>	15,9	13,9
<b>Di-éster</b>	4,2	2,9
<b>Mono-éster</b>	1,0	0,6
<b>Ácidos Resínicos</b>	8,6	2,2
<b>Compostos Neutros/Cromóforos</b>	3,7	0,4

O Evaporador tem como principal função remover, através da destilação/evaporação, os compostos de baixo peso molecular: as substâncias neutras da colofónia do Tall Oil, como os terpenos e os álcoois diterpénicos; e os ácidos resínicos não reagidos (com uma concentração média em redor dos 8%) [38]. A remoção destas substâncias permite uma melhoria significativa da qualidade dos ésteres de pentaeritritol, nomeadamente o abaixamento do índice de ácido de 15-20 mgKOH/g<sub>resina</sub> para 3-6 mgKOH/g<sub>resina</sub>, uma vez que os ácidos resínicos não reagidos foram removidos, e um aumento do ponto de amolecimento da resina para valores entre 95 e 105°C [38]. Parte dos componentes removidos são cromóforos. Deste modo, ainda que sensivelmente, pode ocorrer um aclaramento da resina – melhorando uma das propriedades mais importantes dos ésteres de pentaeritritol.

Na Figura 24 encontram-se dois cromatogramas obtidos por Cromatografia de Permeação em Gel (em inglês *Gel Permeation Chromatography (GPC)*), correspondentes à mesma resina de ésteres de pentaeritritol, em duas etapas distintas do processo: o cromatograma a azul corresponde a uma amostra da resina após esterificação e passagem de vapor e o cromatograma a vermelho corresponde à resina após a passagem pelo Evaporador.

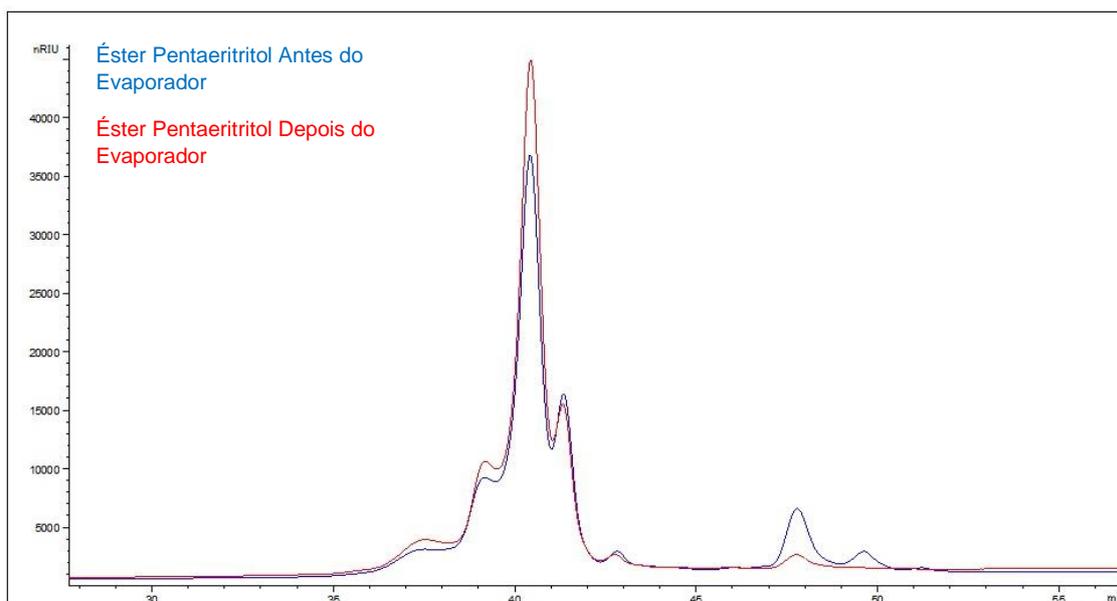


Figura 24 - Cromatogramas GPC de uma resina de ésteres de pentaeritritol em duas fases distintas do processo: antes e depois do Evaporador [24].

A Cromatografia de Permeação em Gel, igualmente conhecida como Cromatografia por Exclusão de Tamanho, é uma técnica cromatográfica que separa moléculas dissolvidas com base no seu tamanho, bombeando-as através de colunas microporosas internamente [39]. Na coluna, as moléculas de diferentes tamanhos percorrem distâncias diferentes, eluindo em primeiro lugar (com menor tempo de retenção) as moléculas de maiores dimensões. As moléculas de menores dimensões são retidas durante mais tempo nos microporos da coluna, demorando assim mais tempo a eluir completamente (maior tempo de retenção) [39].

Pela comparação dos dois cromatogramas (ver Figura 24) é perceptível o desaparecimento dos picos com maior tempo de retenção no segundo, correspondentes aos ácidos resínicos não reagidos e aos compostos neutros que foram removidos do éster no Evaporador.

Importa referir que se observou experimentalmente que esta purificação da resina não confere aumento de estabilidade oxidativa propriamente dita.

#### 3.4.2.3. Antioxidantes

A adição de antioxidantes desde as primeiras etapas do processo de fabrico é um método comumente utilizado na indústria das resinas e dos polímeros para aumentar a estabilidade térmica e fotossensível dos produtos. Adicionalmente, os antioxidantes desempenham um papel fundamental na preservação das propriedades adesivas e reológicas dos adesivos (a principal aplicação dos ésteres de pentaeritritol), durante o seu processamento e tempo de vida útil, o que é crucial para garantir a excelência dos padrões de qualidade exigidos na indústria [13].

A abordagem restringir-se-á aos antioxidantes com interesse para a estabilidade oxidativa dos ésteres de colofónia e pentaeritritol. Este produto é susceptível a oxidação por via térmica e por efeito da radiação UV. No entanto, esta última tem um papel pouco significativo na oxidação global da resina,

pelo que não se fará referência a aditivos protectores de foto-oxidação, como são exemplo as aminas impedidas estabilizadoras de luz (em inglês, *Hindered Amine Light Stabilizer (HALS)*).

### 3.4.2.3.1. Tipos e Modos de Actuação

Existem dois grupos principais de antioxidantes, diferenciados pelo mecanismo de inibição da oxidação da resina/polímero: os antioxidantes primários ou supressores de radicais livres e os secundários ou decompositores de peróxidos.

A maioria dos antioxidantes primários têm a estrutura de fenóis impedidos estereoquimicamente (em inglês, *sterically hindered phenols*) (ver Figura 25), isto é, cada grupo funcional hidroxilo, ligado ao anel fenólico, está estereoquimicamente impedido pelos outros grupos ligados aos carbonos vizinhos do mesmo anel [40]. A desactivação dos radicais livres, e conseqüente interrupção do ciclo de degradação, acontece por meio de uma reacção muito rápida (mais rápida que a hipoteticamente existente entre o radical livre e a resina), doando um átomo de hidrogénio do seu grupo hidroxilo (OH) ao radical peróxido ( $\text{ROO}^\bullet$ ) ou alcoxi ( $\text{RO}^\bullet$ ), originando estruturas moleculares novamente estáveis. Por sua vez, os supressores de radicais livres são transformados em radicais livres fenoxi. Porém, este tipo de radicais, devido à sua estrutura química, são muito mais estáveis que os outros, não atraindo ou removendo, subsequentemente, átomos de hidrogénio da resina/polímero. [13,40,41]. Importa ainda salientar que os antioxidantes, sendo reagentes na reacção de desactivação de radicais livres, consomem-se e não se regeneram. Assim, a eficiência destes diminui ao longo do período de exposição a condições adversas, uma vez que a concentração de antioxidantes activos baixa progressivamente.

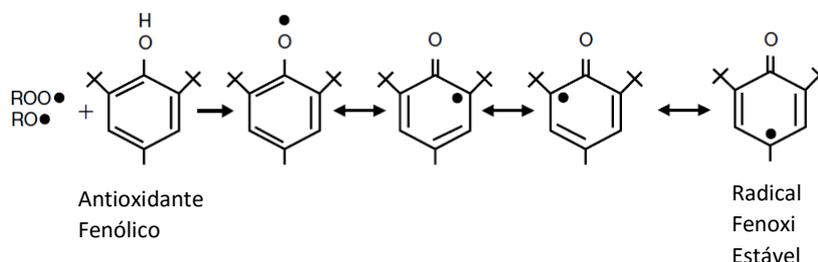


Figura 25 - Reacção de desactivação de radicais livres usando um antioxidante primário (BHT - Butil Hidroxi Tolueno) [13].

Na Figura 26 estão representadas as estruturas moleculares de dois antioxidantes primários vulgarmente utilizados, com massas moleculares muito diferentes.

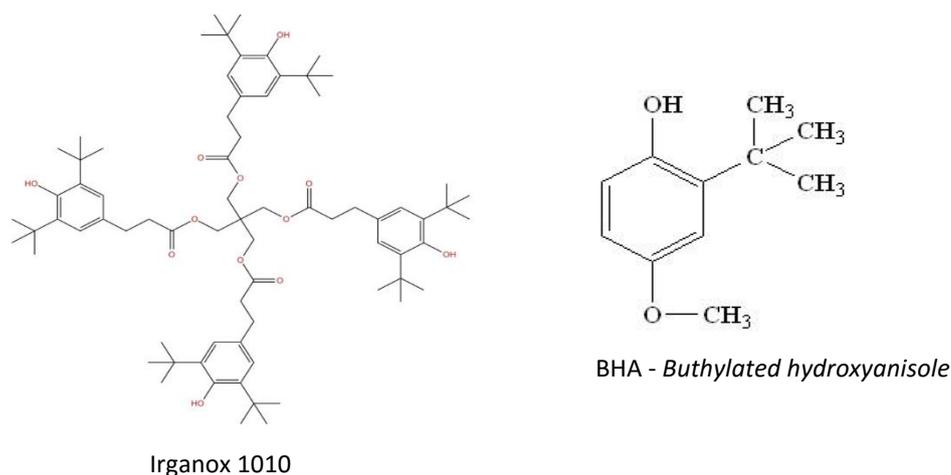


Figura 26 - Estruturas moleculares de dois antioxidantes primários: Irganox 1010 e BHA.

A acção antioxidante dos supressores de radicais livres pode ser melhorada pela adição de antioxidantes secundários [13,41]. Os antioxidantes secundários reagem com os peróxidos e hidroperóxidos (ROOH) formados no decurso da oxidação da resina, decompondo-os em espécies moleculares estáveis e não reactivas, como são exemplo alguns álcoois (ver Figura 27) [13,40]. Por esta razão os antioxidantes secundários são também designados por decompositores de peróxidos.

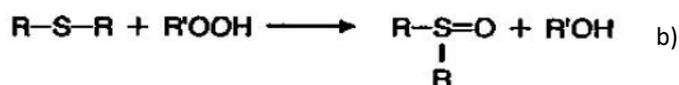


Figura 27 - Reacções de decomposição de peróxidos pelos dois tipos de antioxidantes secundários: a) Fosfitos; b) Tioéteres [13].

Este grupo de antioxidantes é tipicamente constituído por fosfitos, como por exemplo o Irgafos 168, e tioéteres, como o dilauril tiodipropionato (ver Figura 28).

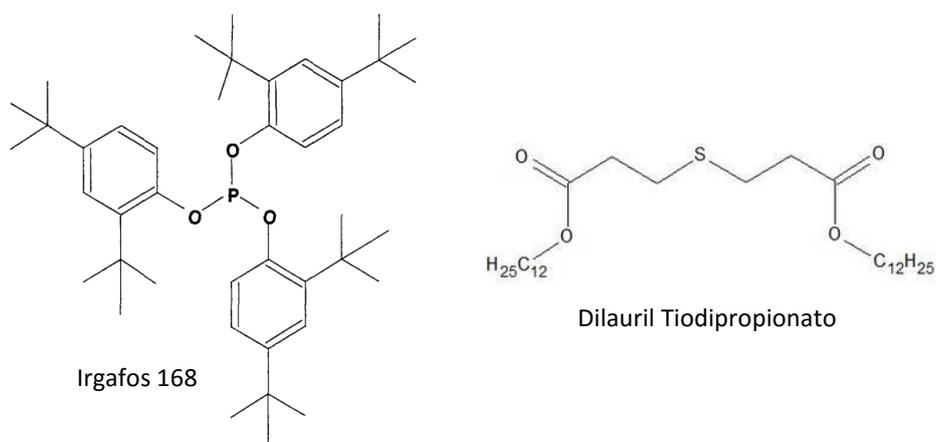


Figura 28 - Estruturas moleculares de dois antioxidantes secundários: Irgafos 168 e Dilauril Tiodipropionato.

### 3.4.2.3.2. Sinergismo e Antagonismo

Os antioxidantes secundários são exclusivamente eficientes quando utilizados em combinação com antioxidantes primários. De facto, a relação sinérgica que se estabelece entre os dois tipos de antioxidantes permite atingir níveis de estabilidade oxidativa muito superiores aos que hipoteticamente atingiriam quando empregues isoladamente [13,41]. No esquema da Figura 29 encontra-se representado o mecanismo de estabilização de radicais livres e peróxidos desempenhado pelos antioxidantes primário e secundário.

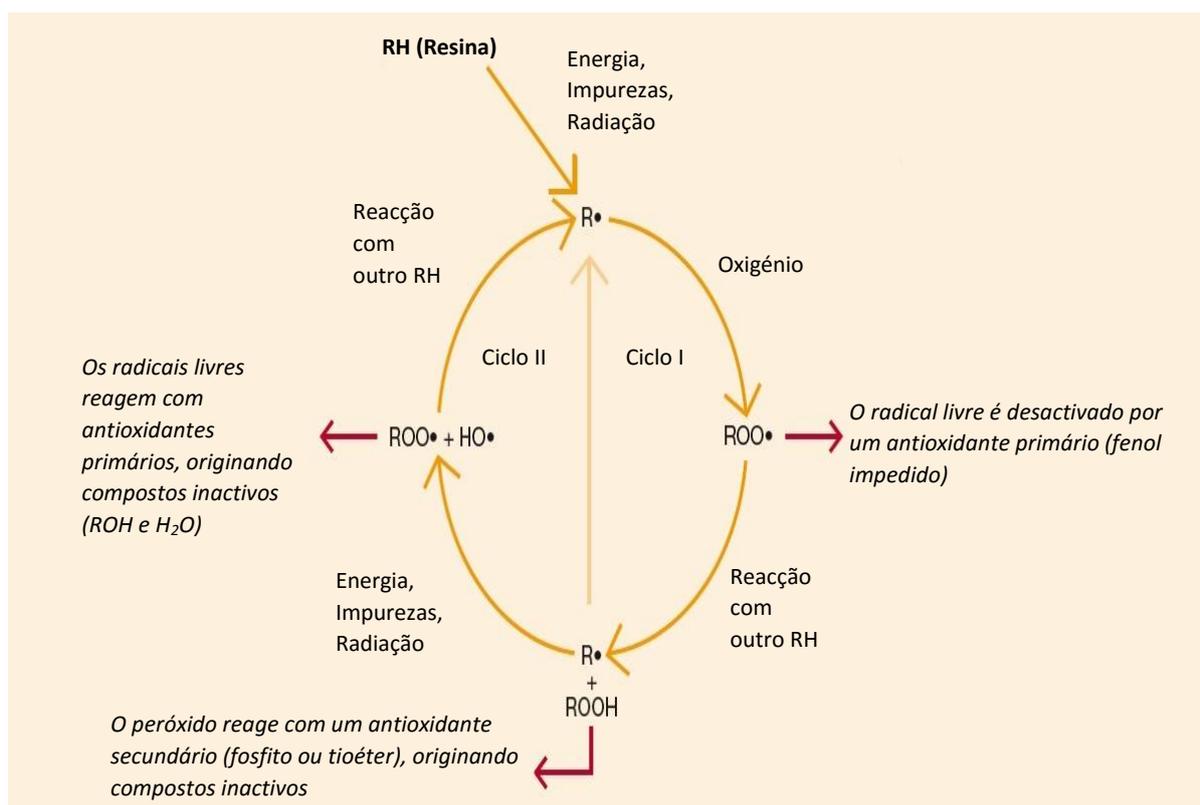


Figura 29 - Mecanismo da degradação (setas amarelas) e estabilização (setas vermelhas) da resina/polímero [41].

As setas amarelas correspondem à propagação da formação de radicais livres e subsequente degradação da resina, na ausência de antioxidantes. As setas a vermelho indicam a etapa em que cada um dos antioxidantes actua, interrompendo a propagação da degradação. É também perceptível a relação sinérgica entre os dois tipos de antioxidantes. Os radicais livres que escapam à neutralização efectuada pelos antioxidantes primários evoluem para peróxidos. No entanto, os antioxidantes secundários inactivam estes peróxidos/hidroperóxidos e evitam que a propagação de radicais livres prossiga para o Ciclo II, significativamente mais destrutivo.

Está também explicitado no esquema da Figura 29 que a aplicação isolada de antioxidantes primários e secundários não é eficiente. Nesta situação, os antioxidantes primários, aplicados isoladamente, seriam rapidamente consumidos pela necessidade de decompor os radicais livres dos Ciclos I e II. Por sua vez, os antioxidantes secundários usados singularmente seriam também consumidos a uma velocidade muito elevada, uma vez que não existiria nenhuma limitação à formação de radicais livres, evoluindo todos eles para peróxidos e hidroperóxidos.

A resistência oxidativa das resinas e polímeros é uma propriedade cuja exigência continua em crescimento, dada a sua relevância para a qualidade do produto final. Com efeito, ao longo dos últimos anos cada vez mais antioxidantes têm sido desenvolvidos, com aumento da eficácia de estabilização e o aumento de funcionalidades e finalidades. Um exemplo desses avanços são as moléculas com dupla funcionalidade – primária e secundária. As duas moléculas estabilizantes representadas na Figura 30, o Irganox 1425 (cálcio bis[monoetil(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxi)benzil]fosfonato) e o Lowinox TBM-6 (4,4'-tiobis(2-*t*-butil-5-metilfenol)) são exemplos de antioxidantes de dupla funcionalidade. O Irganox 1425 tem ainda na sua constituição iões cálcio que actuam como catalisadores da reacção de esterificação da colofónia.

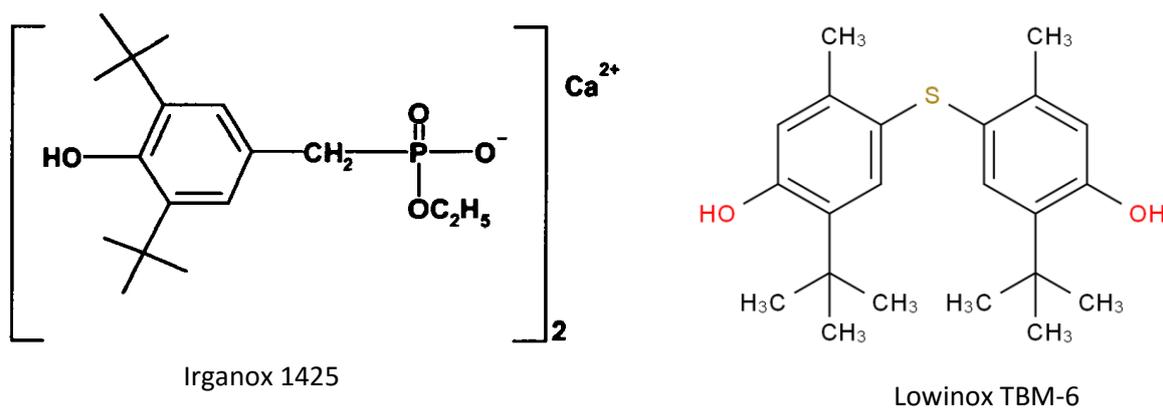


Figura 30 - Estrutura molecular de dois antioxidantes de dupla funcionalidade: Irganox 1425 e Lowinox TBM-6.

As resinas (e os polímeros) são uma mistura complexa de compostos, mormente pela adição de antioxidantes, de tal modo que são previsíveis interacções químicas diversas entre as moléculas. Assim, não só são possíveis relações sinérgicas entre as moléculas, mas também interacções antagónicas [40]. De facto, o desempenho dos antioxidantes varia consideravelmente com o substrato e as aplicações a que o produto vai ser sujeito, sendo imperativa a selecção cuidada destes com o intuito de tirar o máximo partido das suas potencialidades. Na escolha das combinações de antioxidantes vulgarmente são tidos em conta factores como as condições de fabrico e de aplicação final do produto, bem como a volatilidade, resistência à extracção, mobilidade e toxicidade dos antioxidantes [13].

#### 3.4.2.3.3. Aplicações dos Tipos de Antioxidantes

Conforme visto anteriormente, existem diversos tipos de antioxidantes, com diferentes modos de actuação e que são utilizados para conferir estabilidade oxidativa aos produtos consoante as condições de fabrico e de aplicações finais. A Figura 31 faz uma síntese sobre a correspondência entre os antioxidantes mais apropriados para as diversas gamas de temperaturas de trabalho.



Figura 31 - Temperaturas de aplicação dos diferentes tipos de antioxidantes [41].

Os antioxidantes primários (fenóis impedidos estereoquimicamente) desempenham um papel fundamental na estabilização do substrato em diferentes estados físicos, funcionando numa larga gama de temperaturas, até aos 300°C. São especialmente empregues para conferir estabilidade térmica de longa duração às resinas, adesivos, polímeros e isolamentos [13,41].

Quanto aos antioxidantes secundários, os tioéteres são particularmente interessantes para a protecção das resinas/polímeros contra o envelhecimento a temperaturas altas, não superiores a 150°C [13,41]. A taxa de decomposição de peróxidos aumenta com o aumento da temperatura [41]. Os fosfitos destinam-se a conferir estabilidade oxidativa a altas temperaturas, normalmente durante a síntese, mistura, cura, extrusão ou outro tipo de processamento a que as resinas e/ou polímeros são sujeitos. Além disso, a acção dos fosfitos origina compostos não colorados [13,41].

Independentemente do tipo de antioxidantes, a sua aplicação deve ser feita como tratamento preventivo, antes de se iniciar qualquer processo de oxidação, e não como accção correctiva. A adição de antioxidantes num produto pré-oxidado não permite a eliminação do histórico oxidativo e, deste modo, a estabilidade deste fica comprometida logo à partida [13].

### 3.5. Método para a Determinação da Estabilidade Oxidativa – Envelhecimento em Estufa

Devido à complexidade da composição química da colofónia e dos incontáveis tipos de resina que pode originar, não existe nenhum método padronizado para avaliar a estabilidade oxidativa destes tipos de materiais. Porém, existe um método laboratorial consensualmente utilizado pela indústria resinera na avaliação da estabilidade oxidativa dos ésteres de colofónia – grupo de resinas ao qual a resina em estudo pertence e cuja resistência à oxidação é uma característica preponderante na qualidade [13]. O método é vulgarmente designado por Envelhecimento em Estufa e consiste essencialmente em promover um envelhecimento acelerado da resina (colocada numa taça de alumínio), numa estufa ventilada (ver Figura 33), a 170°C, por um período de até 48h. Durante o período de envelhecimento a

resina degrada-se progressivamente. Esta degradação e, portanto, susceptibilidade à oxidação, é evidenciada pelo escurecimento da resina. Assim, um éster de colofónia é tanto mais estável quanto menor for o escurecimento experienciado relativamente à cor original.

A cor da resina é o indicador mais significativo deste método, no entanto, são também analisados outros parâmetros directamente relacionados com o estado oxidativo do éster de colofónia: a viscosidade, a perda de massa e o ponto de amolecimento [13].

De forma a obter uma evolução mais detalhada dos parâmetros analisados – cor, viscosidade, ponto de amolecimento e perda de massa, são retiradas e analisadas amostras de resina da estufa correspondentes a períodos intermédios, ou seja, às 4h, 8h e 24h de envelhecimento. Deste modo, é possível traçar as curvas de envelhecimento que expressam a variação de determinado parâmetro em função do tempo (ver exemplos nas Figuras 42-46). Na Figura 32 encontra-se esquematizado o procedimento de Envelhecimento em Estufa.

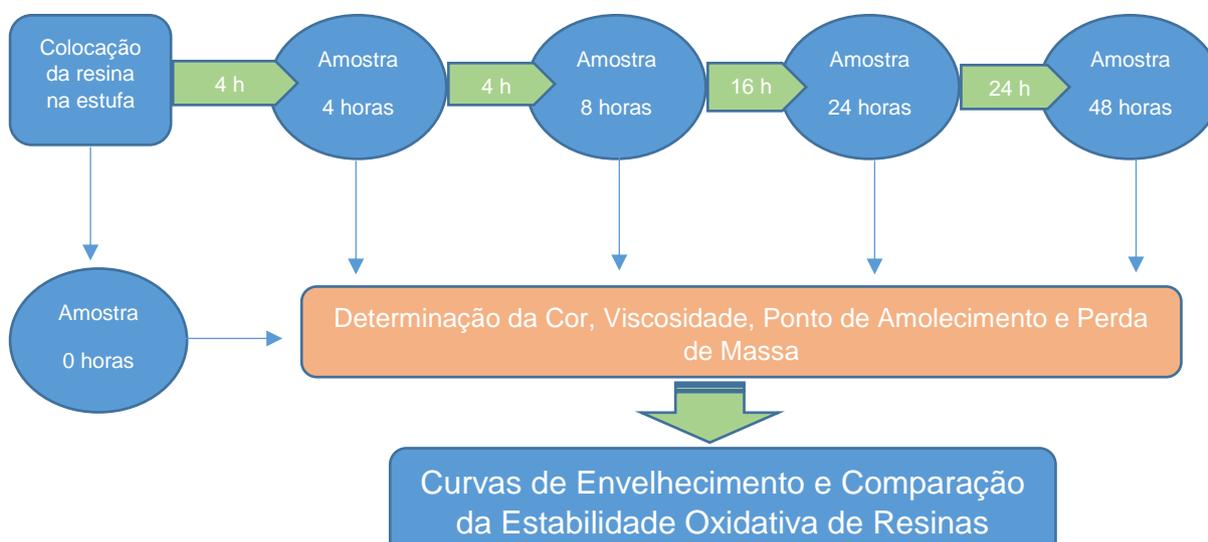


Figura 32 - Esquema elucidativo do método de Envelhecimento em Estufa para a determinação da estabilidade oxidativa de ésteres de colofónia.

As determinações da cor (escala de Gardner), do ponto de amolecimento e da viscosidade são realizadas conforme os procedimentos laboratoriais internos da Respol (criados com base nas normas ASTM respectivas) (Protocolos Laboratoriais no Anexo A).

Na Figura 33 encontram-se alguns dos equipamentos utilizados neste método: a estufa ventilada para fazer o envelhecimento acelerado das resinas em taças de alumínio; o colorímetro *Lico 620* para fazer a determinação da cor na escala de Gardner (valores crescentes de cor de 0 a 18) e o viscosímetro rotacional *Brookfield DV-II Pro Extra* com câmara termoestática *Thermosel* para fazer a determinação da viscosidade da resina a 163°C. A determinação do ponto de amolecimento faz-se com recurso ao sistema automático de anel e bola.



Figura 33 - Equipamentos utilizados no método "Envelhecimento em Estufa": estufa ventilada, colorímetro e viscosímetro

Importa ainda referir que existe outra técnica de análise para a determinação da estabilidade oxidativa de derivados de colofónia – a calorimetria diferencial de varrimento (em inglês, *DSC - Differential Scanning Calorimetry*). É uma técnica de análise térmica que permite a obtenção do “tempo de oxidação induzida” (em inglês, *OIT – Oxidation Induction Time*), que corresponde ao tempo ao fim do qual a amostra oxida quando é sujeita a uma isotérmica sob atmosfera de oxigénio. Posteriormente, é possível comparar a estabilidade oxidativa de diversas resinas, sendo uma amostra tanto mais estável quanto maior o valor do “tempo de oxidação induzida”, a uma dada temperatura de referência (exemplos de isotérmicas, 150°C e 165°C).

## 4. PARTE PRÁTICA

Conforme disposto na parte teórica deste trabalho, existem diversos métodos para aumentar a estabilidade oxidativa dos ésteres de colofónia: estabilização da matéria-prima (colofónia) através das reacções de dismutação e hidrogenação; adição de antioxidantes e aplicação de gás inerte de alta pureza. A estabilização da colofónia é um dos métodos mais promissores, mas também é aquele que exige maior volume de recursos, mesmo à escala laboratorial, pelo que não será abordado na sequência deste trabalho.

O presente capítulo começa com a identificação de factores que podem estar a contribuir para a redução do tempo de vida útil do éster de pentaeritritol. No subcapítulo 4.2. é feita a abordagem detalhada à avaliação da acção dos antioxidantes, com a descrição de todas as etapas envolvidas nesta execução experimental, bem como os resultados e discussão. Finalmente, no subcapítulo 4.3. relata-se o efeito da pureza do gás inerte na cor da resina produzida.

### 4.1. Enumeração de factores redutores do tempo de vida útil do éster de pentaeritritol

Em termos processuais podem existir alguns factores que contribuem para a oxidação precoce dos ésteres de colofónia e pentaeritritol. Um dos factores é a eventual presença, mesmo em concentrações vestigiais, de metais pesados (ou outros elementos) que actuam como precursores da formação de radicais livres, desencadeando todo o mecanismo oxidativo abordado na parte teórica deste trabalho. Estes precursores de oxidação podem ter origem em qualquer fase do processo, desde o transporte de matérias-primas até ao embalamento da resina. Como tal foram realizadas análises ICP-OES à resina, cujos resultados se apresentam no Anexo B. Não foram detectadas concentrações significativas/relevantes de metais pesados nem de outros contaminantes.

Outro factor que pode ter influência na estabilidade oxidativa do éster de pentaeritritol são os ocasionais elevados tempos de residência que as matérias-primas e a resina propriamente dita experienciam em operações a temperaturas elevadas. As operações cruciais nesta análise são as seguintes: transporte da colofónia do Tall Oil em estado líquido desde o Nordeste da Europa até Portugal durante uma semana; tempo de armazenamento elevado da colofónia do Tall Oil no estado líquido e os eventuais atrasos na descarga do reactor, permanecendo a resina sujeita a elevadas temperaturas após o término da reacção.

Além disto, até à data, é adicionado um antioxidante de peso molecular relativamente baixo aquando da segunda adição de antioxidantes (exactamente antes da entrada para o Evaporador). Tendo em conta as poderosas capacidades de purificação desta unidade, este antioxidante pode estar a ser removido parcialmente da resina, deixando-a desprotegida oxidativamente.

## 4.2. Avaliação dos Antioxidantes

Actualmente existe um desafio na Respol Resinas, SA relativamente à produção de uma marca de resina de colofónia, os ésteres de pentaeritritol, doravante designado somente por resina. As aplicações a que este tipo de resina se destina (adesivos) requer que esta tenha uma estabilidade oxidativa extraordinária e que, por consequência, se mantenha com uma cor clara tal e qual como sai da fábrica, mesmo quando sujeita a elevadas temperaturas (150-200°C) durante mais de 24 horas. Este período corresponde à duração máxima mais provável a que a resina é sujeita a altas temperaturas durante a mistura com outros copolímeros, como o acetato-vinilo de etileno (em inglês, *Ethylene Vinyl Acetate (EVA)*) e o estireno-isopreno-estireno (em inglês, *Styrene-Isoprene-Styrene (SIS)*), na formulação de adesivos *hot melt e pressure sensitive adhesives*.

A indústria dos adesivos procura constantemente dar resposta às crescentes necessidades do mercado, produzindo adesivos com cor mais clara e com propriedades adesivas consistentes ao longo do seu tempo de vida útil. Consequentemente é também exigida uma qualidade superior dos ésteres de colofónia que constituem os adesivos, existindo a necessidade de melhorar a estabilidade oxidativa da resina actualmente produzida pela Respol, e assim garantir a competitividade e imposição no mercado internacional.

Com efeito, foram realizados testes de diversos antioxidantes à escala laboratorial com o intuito de aumentar a resistência oxidativa da resina. A fórmula industrial da resina já inclui a adição de antioxidantes, no entanto, crê-se que existem no mercado aditivos mais completos e com eficiência superior e que ainda não foram testados nesta resina. Na produção fabril são adicionados antioxidantes aquando o carregamento das matérias-primas no reactor, havendo uma adição posterior, entre o término da esterificação e antes da passagem da resina pelo Evaporador (fase de purificação). O interesse do teste de antioxidantes recaiu sobretudo em averiguar a existência de antioxidantes mais eficientes para esta segunda adição. Tendo em conta o aparato fabril, é nesta etapa (após esterificação e antes do Evaporador) que é possível fazer a última adição de antioxidantes à resina. De facto, esta última adição de antioxidantes além de conferir protecção térmica/oxidativa à resina na passagem pelo Evaporador, conferirá o acréscimo de resistência oxidativa tão necessário nos processamentos a jusante, como a formulação e aplicação dos adesivos a quente.

O teste de antioxidantes consistiu em aditar, à escala laboratorial, uma resina proveniente da instalação fabril, desprovida de antioxidantes, correspondente à etapa da segunda adição de antioxidantes, e avaliar a resposta das diversas combinações destes na resina. Para o efeito, a avaliação das respostas dos antioxidantes foi feita com recurso ao método de envelhecimento acelerado das resinas numa estufa ventilada a 170°C – um método muito comum na indústria resinera – com subsequente determinação da cor e viscosidade das resinas envelhecidas ao longo do tempo.

No presente capítulo começar-se-à por enumerar os antioxidantes utilizados no estudo e as razões da sua selecção. De seguida é feito um breve relatório do desenvolvimento de um método expedito para fazer a adição dos antioxidantes na resina. Posteriormente, faz-se uma exposição das fórmulas/combinacões de antioxidantes para os ensaios de envelhecimento, bem como a estratégia

adoptada para as criar, terminando com os resultados dos envelhecimentos e subsequente comparação de propriedades das resinas aditivadas.

#### 4.2.1. Antioxidantes testados

Na Tabela 12 que se segue encontram-se todos os antioxidantes utilizados no presente estudo, bem como algumas informações e propriedades físico-químicas de cada um. Para informações detalhadas sobre cada um dos antioxidantes, consultar as fichas técnicas no Anexo F.

*Tabela 12 - Antioxidantes testados, as suas propriedades físico-químicas relevantes e o modo de actuação na estabilidade oxidativa.*

Antioxidante	Fabricante	Nome IUPAC	Ponto de Fusão (°C)	Massa Molecular (g/mol)	Modo de Acção
<b>Irganox 1010</b>	BASF/Ciba	Pentaeritritol tetraquis[3-(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxifenil)propionato]	120	1177,6	Supressor de Radicais Livres
<b>Irganox 245</b>	BASF	Trietilenoglicol bis(3-t-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propionato	78	586,8	Supressor de Radicais Livres
<b>Irganox 1425</b>	BASF	Cálcio bis[monoetil(3,5-di-t-butil-4-hidroxilbenzil)fosfonato])	>260	692,8	Dupla funcionalidade
<b>Irganox 1726</b>	BASF	2,4-bis(docecil-tio-metil)-6-metilfenol	28	537,0	Dupla funcionalidade
<b>Lowinox TBM-6</b>	Addivant	4,4'-tiobis(2-t-butil-5-metilfenol)	160	358,0	Dupla funcionalidade
<b>Irgafos 126</b>	BASF	Bis(2,4-di-t-butilfenil)pentaeritritol difosfito	≥160	604,7	Decompositor de peróxidos
<b>Irgafos 168</b>	BASF	Tri(2,4-di-t-butilfenil)fosfito	183 – 186	646,9	Decompositor de peróxidos

Na lista de antioxidantes estão também alguns que estão actualmente em utilização na fábrica, nomeadamente o Irganox 1010, o Irganox 1425 e o TBM-6. A sua inclusão teve como objectivo ter a resposta destes como referência no estudo e testar outras associações com outras espécies de antioxidantes. Além disso, pela pesquisa efectuada os antioxidantes multifuncionais Irganox 1425 (ver Figura 36) e o Lowinox TBM-6 (ver Figura 35) continuam inseridos no grupo dos mais indicados para o processamento e estabilização das resinas derivadas de colofónia, sendo esta uma razão suficiente para mantê-los em estudo. O Irganox 1425 é particularmente indicado para a esterificação de colofónia, conferindo estabilidade oxidativa durante o processamento (esterificação), agindo ainda como catalisador de reacção graças aos iões cálcio. Tem ainda um comportamento especialmente interessante na retenção da cor clara da resina e possui uma elevada resistência à extracção, uma propriedade muito importante na passagem pelo Evaporador, evitando que seja facilmente removido da resina. O Irganox 1010 (ver Figura 34) é um antioxidante primário de elevado peso molecular e é também recomendado pelo fabricante para a estabilização de derivados de colofónia quer durante o processamento da resina, quer para o aumento da resistência térmica de longo prazo.

O Irganox 1726 (ver Figura 35) é um antioxidante de dupla funcionalidade, com grupos funcionais de fenóis impedidos (acção primária) e tioéteres (acção secundária), nunca antes testado na resina e é indicado, segundo o fabricante, para conferir estabilidade oxidativa e térmica de longa duração aos ésteres de colofónia. Além da massa molecular relativamente superior ao TBM-6, tem ainda um ponto de fusão muito baixo, cerca de 28°C, o que possibilita uma rápida dispersão na resina.

Os antioxidantes exclusivamente secundários à base de fosfitos, como o Irgafos 126 e o Irgafos 168 (ver Figura 37), são especialmente indicados para a estabilização da resina durante o seu processamento e constituem outro tipo de antioxidantes que nunca antes foram testados nos ésteres de colofónia da Respol, apesar de actualmente se utilizarem antioxidantes que contêm também funcionalidade secundária (além de outras) à base de fosfito, como é o caso do Irganox 1425. A sua inserção no estudo prende-se com a necessidade de perceber o efeito estabilizante deste tipo de moléculas em detrimento das moléculas com dupla funcionalidade.

Além da presumível eficiência de um antioxidante e da sua compatibilidade com a resina, a massa molecular tem uma importância significativa na selecção. Convém que a massa molecular seja relativamente elevada para evitar que os aditivos sejam removidos da resina aquando a passagem pelo Evaporador. No seguimento deste factor, alguns antioxidantes aparentemente interessantes para o estudo foram logo postos de parte devido ao seu baixo peso molecular, como foram os casos dos conhecidos BHT e BHA, cujas massas não vão além dos 220 e 180 g/mol, respectivamente.

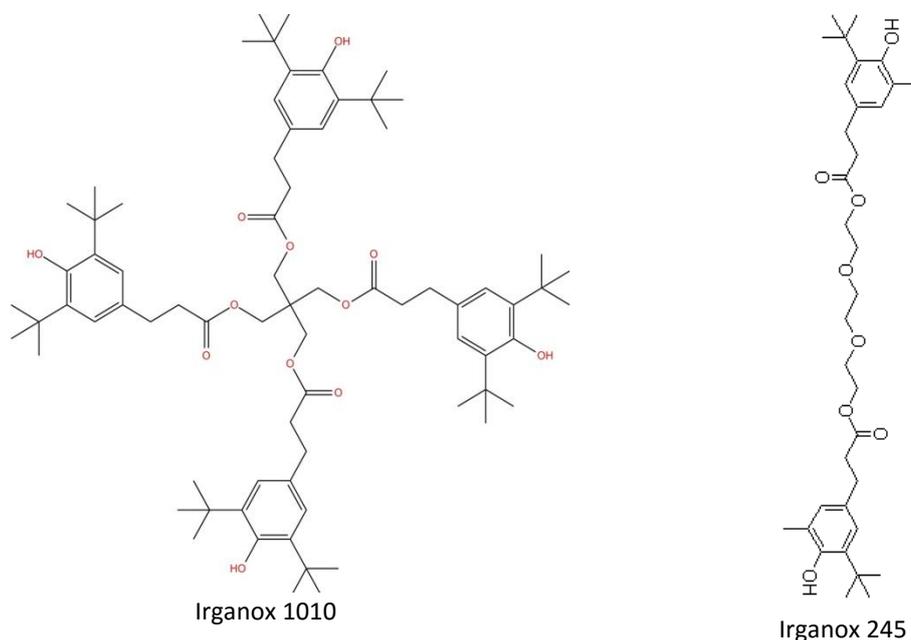


Figura 34 - Estruturas moleculares dos antioxidantes primários testados: Irganox 1010 e Irganox 245.

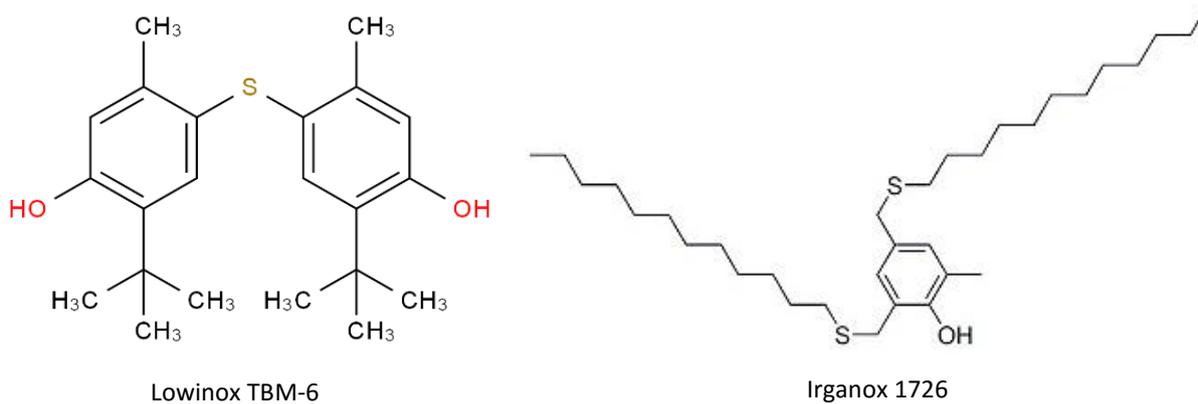


Figura 35 - Estruturas moleculares dos antioxidantes multifuncionais testados à base de tioéteres: Lowinox TBM-6 e Irganox 1726.

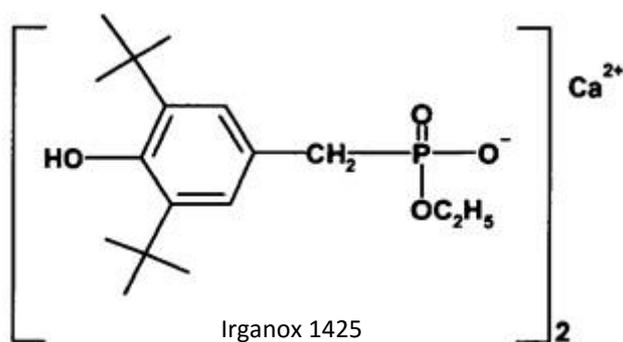


Figura 36 - Estrutura molecular do antioxidante multifuncional testado à base de fosfitos: Irganox 1425.

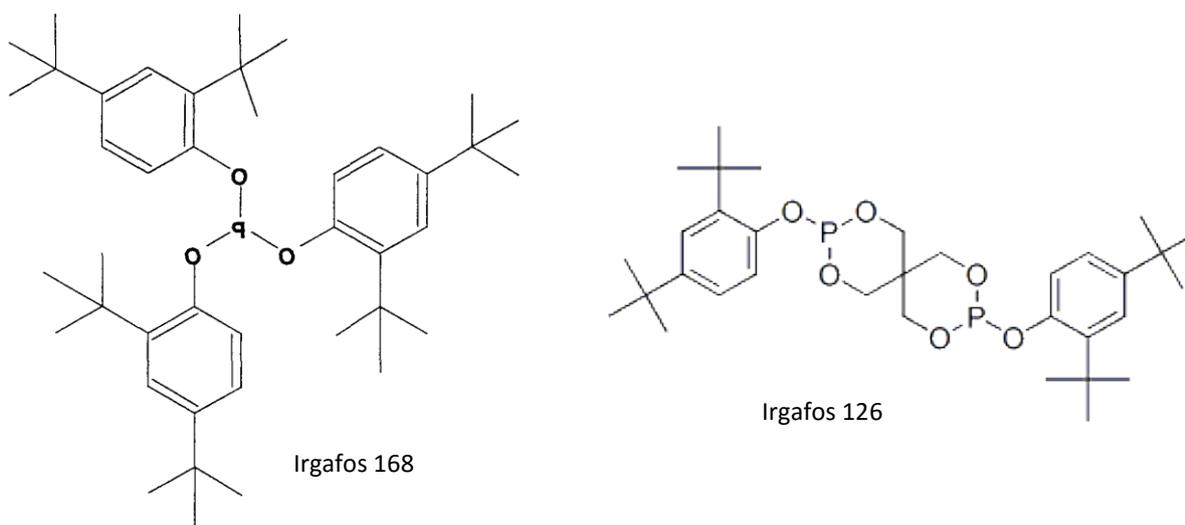


Figura 37 - Estruturas moleculares dos antioxidantes secundários testados à base de fosfitos: Irgafos 168 e Irgafos 126.

Nas fichas técnicas dos antioxidantes (no Anexo F) estão especificadas as concentrações a que estes devem ser adicionados nas resinas, não ultrapassando, de um modo geral 1%. No processo fabril o objectivo é usar sempre a menor quantidade possível, quer por motivos económicos, quer pelo cumprimento de limites regulamentares impostos a este tipo de substâncias. De facto, muitos dos ésteres de pentaeritritol produzidos na Respol, ainda que de forma indirecta, são utilizados na indústria alimentar e em embalagem de alimentos, e como tal as regulamentações europeias são muito exigentes.

#### 4.2.2. Desenvolvimento do Método de Incorporação de Antioxidantes na Resina

Até à data da realização do presente trabalho, o laboratório da Respol, apesar de munido de uma grande diversidade de tecnologia para o efeito, não dispunha de um método para fazer a adição dos antioxidantes na resina. Alternativamente, sintetizavam-se ésteres de pentaeritritol, com diferentes antioxidantes nos reactores piloto no Departamento de Investigação. No entanto, esta alternativa envolvia uma quantidade de produto desnecessariamente elevada e uma duração do processo muito longa (mais de 20 horas). Assim, foi imperativo criar um método alternativo para fazer a incorporação das várias combinações de antioxidantes na resina.

A resina em estudo tem um ponto de amolecimento na ordem dos 100°C, temperatura a partir da qual a resina adquire fluidez, sendo a partir desta que pode ser feita a aditivação. No entanto, é preciso ir para além dos 100°C para que a resina tenha fluidez suficiente e se misturar eficaz e homogeneamente com os antioxidantes.

Preferencialmente, o método deve cumprir os seguintes requisitos:

- a adição dos antioxidantes deve ser feita à temperatura mais baixa possível e durante o menor tempo possível para minimizar a degradação térmica/oxidativa da resina logo nesta fase;
- envolver a massa de resina estritamente necessária para os envelhecimentos e análises subsequentes;
- ser rápido e expedito;
- possuir um controlo facilitado das condições de “cozimento” (rampas de temperatura, temperatura máxima), de preferência automático;
- envolver montagens simples e rápidas, com poucas partes móveis;
- baixa necessidade de lavagem de material;
- ser reprodutível em termos de tempo, temperatura máxima de “cozimento” e homogeneidade.

Para o desenvolvimento do método, utilizou-se sempre o antioxidante mais complicado de se dissolver na resina e à concentração máxima sugerida pelo fabricante. Assim, o método laboratorial que permita a dissolução eficaz deste antioxidante, garante também a dissolução de outros antioxidantes cuja dispersão é menos complexa. Pela pesquisa efectuada nas Fichas Técnicas dos Antioxidantes (Anexo F e Tabela 12) e pela experiência fabril dos colaboradores da Respol, concluiu-se que o Irganox 1425 é o que oferece maiores dificuldades na incorporação na resina, principalmente devido ao elevado ponto de fusão (>260°C), sendo portanto o antioxidante seleccionado para o desenvolvimento do método.

Nesta fase, para o desenvolvimento do método, foi recolhida uma amostra de resina da produção, cerca de 20 Kg, correspondente à etapa do processo entre o fim da esterificação e antes da passagem pelo

Evaporador, ainda isenta de antioxidantes (pois o objectivo do trabalho é a optimização da adição de antioxidantes nesta etapa). Originalmente, a cor da resina na escala de Gardner tinha o valor de 2,8. Para cada um dos ensaios dos diferentes aparatos foi medida a cor da resina após a aditivção, atestando assim a degradação que o próprio método induz na resina.

Foram considerados quatro aparatos possíveis para fazer as adições de antioxidantes na resina que serão expostos com detalhe de seguida, bem como as limitações de cada um e um breve resumo dos respectivos progressos de ensaio para ensaio.

#### 4.2.2.1. Reactor Piloto de Vidro de 2L

O reactor piloto de vidro é constituído por duas partes móveis: o reactor de fundo esférico propriamente dito e a cabeça, com diversas tubuladuras. Estas tubuladuras servem para a introdução da sonda da temperatura, a entrada de gás inerte, a introdução da hélice agitadora, uma saída para os vapores e gases formados no meio reaccional e ainda outra entrada para fazer a toma de amostras e a introdução de antioxidantes. Faz também parte do aparato, uma manta de aquecimento ligada a um controlador PID e um agitador *Heidolph RZR 2102*. Na Figura 38 encontra-se o reactor piloto de vidro desmontado e a hélice agitadora.



Figura 38 - Material constituente do aparato 1: piloto de vidro e hélice.

Realizou-se apenas um ensaio. Este aparato em particular possibilita a criação de resinas aditivadas com diferentes teores da mesma espécie de antioxidantes. O procedimento realizado foi o que se segue:

- 1- Carregou-se o reactor com 800g de resina e a primeira dose de antioxidantes (0,02%);
- 2- Colocou-se a cabeça do reactor e respectivas introduções da sonda de temperatura, linha de gás inerte, coluna para a evacuação de vapores e hélice agitadora, bem como o fecho do único orifício livre (útil para a toma de amostras e adição de antioxidantes);

- 3- Ligou-se o controlador (com um set point de  $T=160^{\circ}\text{C}$ ), a manta de aquecimento e o agitador a 300 rpm;
- 4- Decorridos 30 minutos, com o auxílio de uma colher de inox retirou-se a primeira amostra, com uma concentração de 0,02% de Irganox 1425;
- 5- Pesou-se a amostra recolhida e de seguida adicionou-se mais uma dose de Irganox 1425 por forma a elevar a concentração deste para 0,05%;
- 6- Decorridos 10 minutos, retirou-se do mesmo modo uma nova amostra, com uma concentração de Irganox 1425 de 0,05%;
- 7- Pesou-se a amostra recolhida e de seguida adicionou-se a última dose de Irganox 1425 por forma a elevar a concentração deste para 0,1%;
- 8- Decorridos 30 minutos, pois a massa de antioxidante era consideravelmente elevada para se dissolver, descarregou-se o reactor, colocando fim ao procedimento.

No final foram medidas as cores das três amostras criadas neste ensaio e a respectiva observação da qualidade de dispersão de antioxidante. O éster de pentaeritritol é um material que apesar de possuir uma cor amarela clara é transparente, permitindo uma fácil identificação de partículas suspensas à vista desarmada. Na Tabela 13 encontram-se resumidas as condições operatórias do ensaio, bem como as variações das cores das três amostras de resina.

*Tabela 13 - Condições operatórias do ensaio 1 do aparato 1 e respectiva degradação da cor da resina.*

Massa de resina (g)	Antioxidante	Concentração (%)	Temperatura de cozimento ( $^{\circ}\text{C}$ )	Duração Total (min)	Velocidade Agitação (rpm)	Degradação da Cor (%)	Antioxidante por dissolver
800	Irganox 1425	0,02	160	90	300	21,4	Não
		0,05				35,7	Não
		0,1				42,9	Sim

No decorrer do ensaio foram verificadas diversas limitações e dificuldades que se passam a citar de forma sucinta:

- a) A massa de resina utilizada gera um nível de líquido muito baixo, o que dificulta a toma de amostras com a colher própria para o efeito. Ter-se-ia de usar uma maior quantidade de resina, mas tal solução não se considera, pois 800 gramas já é uma quantidade muito acima das necessidades;
- b) Há perdas inquantificáveis de resina na colher e no bocal da cabeça do reactor;

- c) Não foi possível dissolver completamente o Irganox 1425 numa concentração de 0,1%;
- d) Degradação substancial da cor da resina relativamente à cor original;
- e) O aparato envolve muitas partes móveis, de montagem e lavagem morosas;
- f) O método possui muita variabilidade nos tempos entre adições de antioxidantes e tomas de amostra.

Com apenas um ensaio com o aparato 1 foi possível concluir que esta hipótese não cumpre minimamente os requisitos impostos.

#### 4.2.2.2. *Placa de Aquecimento e Agitação com Copo de Vidro de 600 mL*

Este aparato é composto por uma placa de aquecimento com função de agitação e um copo de vidro de 600 mL de forma alta contendo a resina, os antioxidantes e o magneto no fundo (ver Figura 39). Sobre a abertura do copo foi colocada uma folha de alumínio para garantir alguma estanquicidade, ainda que débil, com um orifício para a inserção do gás inerte e de um termómetro de resposta instantânea.



*Figura 39 - Material constituinte do aparato 2: placa de aquecimento com agitação, copo de forma alta de 600 mL e magneto.*

O procedimento realizado foi o que se descreve de seguida:

- 1- Carregou-se o copo de forma alta de 600 mL com 100g de resina, o magneto e a massa de Irganox 1425 necessária para perfazer o teor de 0,05%;
- 2- Cobriu-se a abertura do copo com uma folha de alumínio para conferir alguma estanquicidade ao meio e fez-se a introdução de gás inerte e do termómetro digital no meio;

- 3- Ligou-se a placa de aquecimento (set point da placa T=250°C, presumindo que por efeitos de perdas de calor, a temperatura do meio não ia além dos 160°C) e a agitação para 300 rpm;
- 4- Decorridos cerca de 60 minutos, o meio encontrava-se totalmente fundido e a partir daí contaram-se mais 15 minutos para garantir uma homogeneização completa do antioxidante na resina;
- 5- Findo o tempo de mistura, procedeu-se à descarga, colocando fim ao procedimento.

No final, mediu-se a cor da resina aditivada e não foram verificadas partículas suspensas na mesma. Porém, também não foi aplicado o teor máximo de antioxidante. Na Tabela 14 encontram-se resumidas as condições operatórias do ensaio, bem como a variação da cor da resina aditivada.

*Tabela 14 - Condições operatórias do ensaio 1 do aparato 2 e respectiva degradação da cor da resina.*

Massa de resina (g)	Antioxidante	Concentração (%)	Temperatura de cozimento (°C)	Duração Total (min)	Velocidade Agitação (rpm)	Degradação da Cor (%)	Antioxidante por dissolver
100	Irganox 1425	0,05	150	75	300	24,2	Não

No decorrer do ensaio foram verificadas diversas limitações e dificuldades que se passam a citar de forma sucinta:

- a) Foram necessários cerca de 60 minutos para fundir completamente a resina e ganhar fluidez, sendo portanto um processo muito demorado e que expõe a resina durante muito tempo a temperaturas elevadas, mormente junto à base do copo;
- b) Com o set point T=250°C na placa de aquecimento, não é possível ir para além dos 150°C na resina. Seria necessário um isolamento lateral do copo para minimizar as perdas de calor;
- c) O método tal e qual como efectuado sugere muita variabilidade.

Com apenas um ensaio com o aparato 2 percebeu-se que esta hipótese teria de ser significativamente trabalhada para poder gerar um método reproduzível, a começar pela introdução de um isolamento lateral e pela substituição por uma placa de maior potência, capaz de fazer rampas de aquecimento mais rápidas.

#### 4.2.2.3. Cozedor de Verniz Automático de 200g – Thermotronic 200

O cozedor de verniz automático (*Thermotronic 200*), de 200g de capacidade, é um instrumento vulgarmente utilizado para preparar vernizes de resinas (dissolução de resinas em óleos minerais) de forma padronizada, rápida e consistente. Este aparelho tem como principal objectivo a anulação dos eventuais erros de influência humana na preparação manual de vernizes. Os parâmetros mais importantes no cozimento de um verniz, como taxa de aquecimento, a taxa de arrefecimento e a velocidade de agitação são controlados pelo microprocessador interno do aparelho.

Na parte traseira do *Thermotronic 200* encontra-se o forno onde se faz o cozimento propriamente dito. Este forno além de ter a capacidade de realizar rampas térmicas muito rápidas está também equipado com um poderoso arrefecedor capaz de realizar arrefecimentos rápidos e consistentes entre ensaios e ainda um agitador magnético potente. O cozimento dos vernizes é efectuado num tubo metálico próprio do equipamento, que se insere no forno. A agitação do material é providenciada pela introdução de um magneto no tubo e a estanquicidade do meio é garantida pela colocação de uma tampa à qual está acoplado um sensor de temperatura ligado ao microprocessador/controlador do *Thermotronic 200*. Na Figura 40 encontra-se o *Thermotronic 200*, bem como todos os materiais necessários para o cozimento/mistura, nomeadamente, o tubo metálico, magneto e tampa com a sonda de temperatura acoplada.



Figura 40 - Material constituinte do aparato 3: *Thermotronic 200*, magneto, tubo metálico e tampa com sonda de temperatura acoplada.

Este aparelho está especialmente concebido para operar, desde o início do cozimento, com uma mistura de líquidos (óleos minerais) e sólidos (resinas), não estando previsto iniciar um programa com apenas fase sólida. No entanto, dadas as poderosas características deste instrumento, nomeadamente o poder de aquecimento e de agitação, decidiu-se utilizá-lo para testar a incorporação do Irganox 1425 na resina.

Eis de seguida o procedimento de carregamento dos tubos metálicos e subsequente processamento no *Thermotronic 200*:

- 1- Carregou-se, pela ordem que se segue, o tubo metálico próprio para o *Thermotronic 200*: magneto (actua como agitador), 100g de resina, 200mg de Irganox 1425 e outros 100g de resina;

- 2- Com movimentos verticais, bateu-se o tubo sobre uma superfície com o intuito de compactar a resina dentro do tubo e reduzir assim os indesejados espaços vazios entre as partículas;
- 3- Fechou-se o tubo com a tampa acoplada à sonda de temperatura do *Thermotronic 200*;
- 4- Introduziu-se o tubo devidamente fechado no forno do *Thermotronic 200* e deu-se início ao programa de cozedura;
- 5- Terminado o programa de cozimento, a cerca de 185°C, foi feita a descarga da resina aditivada para taças de alumínio.

No total foram realizados onze ensaios com este aparato até se atingir um programa de mistura (= programa de cozimento, neste caso) consistente e que fosse ao encontro dos requisitos anteriormente definidos.

Numa primeira fase, realizaram-se 5 ensaios a temperaturas de cozimento não superiores a 180°C, variando apenas a velocidade de agitação e a duração do cozimento (até 15 minutos), sempre com o intuito de induzir a degradação térmica mínima possível. No entanto, os resultados foram insatisfatórios, salientando-se as seguintes ocorrências/observações:

- a) A resina não fundiu completamente, ficando alguns flocos adsorvidos à sonda da temperatura;
- b) A ocorrência anterior implicou um controlo de temperatura deficiente, tendo-se verificado variações de temperatura de  $\pm 10^\circ\text{C}$  em relação ao set point;
- c) No fundo do tubo metálico verificou-se resina ainda por fundir, provocando problemas significativos na agitação, já que o magneto ficou muitas vezes colado durante os programas;
- d) Pela conjugação de todos os factos anteriores o antioxidante não ficou eficazmente dissolvido na resina.

Muitos destes problemas aconteceram porque este aparelho está preparado para trabalhar com uma fase líquida (e uma fase sólida) desde o início do programa, onde as transferências de calor são mais eficientes e as viscosidades mais baixas.

De facto a solução passou por elevar a temperatura de cozimento para os 230°C, a temperatura máxima do aparelho e a agitação para a velocidade máxima de 600rpm. Deste modo eliminaram-se os problemas de controlo de temperatura, pois toda a resina fundiu completamente. Pelo efeito da elevação da temperatura, a viscosidade da resina baixou substancialmente, permitindo uma agitação vigorosa e ainda, não menos importante, a dispersão total do Irganox 1425.

Para acertar o programa de mistura, sempre com o intuito de sujeitar o mínimo tempo possível a resina a temperaturas elevadas, variou-se apenas o parâmetro do tempo. No início considerou-se 1,5 minutos mas a dispersão foi muito débil e, como tal, aumentou-se conseqüentemente para 5, 10 e finalmente 15 minutos. Com 15 minutos, a 230°C e a 600 rpm garante-se a completa dispersão do antioxidante, constituindo este um método válido para a incorporação de antioxidantes na resina. Na Tabela 15, encontram-se todos os parâmetros operatórios que constituem este método.

Tabela 15 - Condições operatórias do método funcional com o aparato 3.

Massa de resina (g)	Antioxidante	Concentração (%)	Temperatura de cozimento (°C)	Duração Cozimento (min)	Velocidade Agitação (rpm)	Degradação da Cor (%)
200	Irganox 1425	0,1	230	15	600	21,4

#### 4.2.2.4. Cozedor de Verniz Automático de 50g – Thermotronic II

O *Thermotronic II* é um cozedor de verniz automático em tudo semelhante ao *Thermotronic 200*, com a principal diferença do primeiro processar apenas 50g de material. Assim, o forno e o tubo metálico respectivo são de menores dimensões, mas todos os outros constituintes e modos de preparação e operação são idênticos entre os dois aparelhos, conforme se pode comprovar na Figura 41.



Figura 41 - Material constituinte do aparato 4: Thermotronic II, magneto, tubo metálico e tampa com sonda de temperatura acoplada.

O procedimento executado neste aparato é análogo ao do aparato 3, pelo que se recomenda a sua consulta. A única diferença reside no passo “1”, onde após a introdução do magneto no tubo, colocaram-se 25g de resina, 50mg de Irganox 1425 e outros 25g de resina.

Foram realizados 9 ensaios com este aparato até se conseguir satisfazer de modo consistente os requisitos impostos no início deste capítulo.

Numa primeira fase, à semelhança da estratégia adoptada para o aparato 3, começou-se por tentar correr um programa a temperaturas relativamente baixas, a 165°C durante 10 minutos, variando-se apenas a velocidade de agitação (até 500rpm) e a concentração de Irganox 1425. Surpreendentemente, a esta temperatura e à concentração mais elevada de antioxidante (0,1%) não foram registados quaisquer problemas na dispersão. No entanto, verificaram-se outros problemas de relevância para a aprovação do método que se passam a citar:

- a) O controlo de temperatura mostrou-se ineficiente, tendo-se registado desvios de 20°C acima em relação ao set point (165°C), pondo assim em causa a reprodutibilidade do método;
- b) A agitação não funcionou correctamente, ao ponto do *Thermotronic II* emitir um alerta e interromper o programa. De facto, a este set point de temperatura, a fusão da resina foi ineficiente, principalmente no fundo do tubo, o que significa viscosidades muito elevadas. Deste modo, o magneto ficou parcialmente colado ao fundo provocando uma agitação fraca.

Os dois problemas verificados nestes primeiros ensaios estão intimamente relacionados entre si, e carecem de uma solução. Pelo aumento da temperatura de cozimento, a resina adquire maior fluidez (menor viscosidade), permitindo uma agitação mais facilitada e um controlo de temperatura mais eficiente, já que toda a resina se encontra totalmente líquida. Deste modo, realizou-se um ensaio a 180°C durante 5 minutos, a 800 rpm. Conseguiu-se uma boa dispersão do antioxidante, mas os dois problemas voltaram a verificar-se: o controlo de temperatura foi ineficiente (a temperatura subiu aos 200°C e depois caiu para 170°C) e a agitação foi fraca (destapou-se o tubo durante o “cozimento” e não haviam sinais de vortex causados pela agitação).

Consequentemente, subiu-se o set point da temperatura para 200°C. Foram realizados dois ensaios a 200°C durante 3 minutos, com agitação crescente, isto é, no primeiro a 800 rpm e no segundo a 1000 rpm. No último ensaio, realizado a 200°C durante 3 minutos e a 1000 rpm, além de se conseguir uma dispersão do antioxidante satisfatória, conseguiu uma agitação vigorosa e um controlo de temperatura bastante razoável, verificando-se desvios de apenas  $\pm 3^\circ\text{C}$  em relação ao set point. Foi assim encontrado outro método válido para efectuar a incorporação de antioxidantes na resina. Na Tabela 16 encontram-se as condições operatórias deste método.

*Tabela 16 - Condições operatórias do método funcional com o aparato 4.*

<b>Massa de resina (g)</b>	<b>Antioxidante</b>	<b>Concentração (%)</b>	<b>Temperatura de cozimento (°C)</b>	<b>Duração Cozimento (min)</b>	<b>Velocidade Agitação (rpm)</b>	<b>Degradação da Cor (%)</b>
<b>50</b>	Irganox 1425	0,1	200	3	1000	25,0

Sobre os quatro aparatos considerados e testados para fazer a incorporação dos antioxidantes, conclui-se que apenas os aparatos 3 e 4 apresentam interesse e podem ser utilizados na fase posterior do trabalho, aquando da adição das diversas combinações de antioxidantes na resina. Ainda assim, entre

os dois aparatos eleitos o 4 é preferível ao 3, pois responde sobremaneira aos requisitos definidos para a criação de um método válido, conforme se sintetiza de seguida:

- a) Opera a 200°C durante apenas 3 minutos, enquanto no aparato 3 são 15 minutos a 230°C;
- b) Na fase seguinte do trabalho, aquando do teste de antioxidantes, o aparato 4 envolve a massa de resina necessária para as análises subseqüentes;
- c) O método do aparato 4 é significativamente mais rápido, devido às menores quantidades de resina e às rampas térmicas mais rápidas.

Todos os outros requisitos não abordados anteriormente é porque são satisfatoriamente atestados por ambos os aparatos.

### 4.2.3. Fórmulas de Antioxidantes

Como descrito anteriormente, a acção dos antioxidantes varia consoante o substrato onde são aplicados, podendo o seu desempenho ser potenciado ou não pela aplicação conjunta com outros antioxidantes. Assim, foram criadas diversas fórmulas (isto é, combinações) com os sete antioxidantes listados na Tabela 12, variando-se quer as espécies, quer os respectivos teores.

Foi recolhida uma amostra de cerca de 20 kg de resina (éster de pentaeritritol) da unidade fabril, correspondente à etapa do processo onde se pretende fazer a optimização da adição de antioxidantes, com vista o aumento da estabilidade oxidativa. Isto é, a amostra corresponde exactamente à fase do processo após esterificação e passagem de vapor e antes da entrada no evaporador.

A incorporação das diferentes fórmulas de antioxidantes na resina então recolhida para testes, foi executada pelo método desenvolvido no aparato 4 (ver 4.2.2.4. Cozedor de Verniz Automático de 50 g – *Thermotronic II*). Por cada fórmula preparam-se dois tubos, perfazendo um total de 100g de resina aditivada que depois foi distribuída por quatro taças de alumínio (referentes aos 4 tempos de envelhecimento em estufa: 0, 4, 8, 24 horas) e sujeitas ao envelhecimento em estufa ventilada, a 170°C, conforme descrito no subcapítulo 3.5. Método para a Determinação da Estabilidade Oxidativa.

#### 4.2.3.1. *Nomenclatura das Fórmulas*

No total foram criadas 25 fórmulas diferentes e a cada uma delas foi atribuída uma letra (por exemplo, A, B, C, D). Na Tabela 17 estão listadas as diversas fórmulas, incluindo as espécies e os teores (%) de cada antioxidante na resina. Algumas fórmulas, por derivarem de outras têm um sinal (+). Por exemplo, K, K+ e K++, não significando necessariamente um aumento do teor de antioxidantes. Na análise dos resultados encontrar-se-ão também fórmulas repetidas, assinaladas com apóstrofo ('), como por exemplo E e E'.

#### 4.2.3.2. *Estratégia de Criação das Fórmulas*

O desenho de fórmulas foi um processo iterativo, tendo em conta a economia de meios e o tempo necessário para tirar conclusões em cada passo do desenvolvimento.

Na primeira fase inventaram-se oito fórmulas e mediante os resultados dos envelhecimentos acelerados destas, criaram-se outras oito fórmulas com o intuito de ver esclarecidas dúvidas e/ou questões levantadas na primeira fase. Por sua vez, a terceira fase de criação e teste de fórmulas foi levada a cabo após a interpretação dos resultados das duas primeiras etapas, sendo que, uma vez mais, o objectivo foi clarificar os desempenhos dos antioxidantes usados em combinação. Frequentemente, de uma etapa para a outra, a alteração de uma fórmula cingiu-se à variação da concentração de determinado antioxidante ou à sua substituição por outro.

Para suplantar efeitos de escala, as concentrações de antioxidantes incorporadas nos testes laboratoriais foram superiores às utilizadas em produção industrial.

Tabela 17 - Listagem das fórmulas de antioxidantes, o modo de acção e a concentração utilizada em % (m/m).

Antioxidante	Modo de acção	1ª Fase de Ensaio								2ª Fase de Ensaio								3ª Fase de Ensaio								
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	E+	E++	F+	G+	H+	K+	K++	Q	R
Irganox 1010	Primário	0.25	0.25	0.80			0.80					0.25			0.25		0.25			0.25			0.25	0.25	0.50	0.50
Irganox 1425	Dupla função (Fosfito)				0.25	0.25		0.50	0.8			0.25						0.25	0.25		0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	
Irganox 1726	Dupla função (Tioéter)	0.50		0.50	0.50					0.50	0.50	0.25	0.75	0.50		0.50	0.25									
TBM-6	Dupla função (Tioéter)						0.50	1.00	1.00					0.25						0.50	0.50	0.25	0.25			
Irgafos 168	Secundário (Fosfito)		0.50			0.50				0.25									0.50 + esferas ferro							
Irgafos 126	Secundário (Fosfito)										0.25				0.50			0.50						0.25		0.25
Irganox 245	Primário															0.25										

#### 4.2.4. Resultados e Discussão do Teste de Antioxidantes

Após o envelhecimento acelerado das resinas aditivadas, procedeu-se às respectivas análises da cor (na escala de Gardner) e da viscosidade, parâmetros cuja variação permite inferir sobre a resistência de uma resina aditivada. Com o envelhecimento, a resina escurece e a viscosidade tende a aumentar. Uma boa prestação de uma combinação de antioxidantes resulta na variação baixa das propriedades referidas em relação às da resina original, isto é, às zero horas de envelhecimento. Os resultados das análises de todas as fórmulas testadas encontram-se organizados no Anexo C.

Com o intuito de facilitar a interpretação e comparação inequívoca das diversas fórmulas de antioxidantes e ainda por ser prática comum nos testes de envelhecimento, converteram-se os resultados obtidos (cor e viscosidade) para as respectivas variações (em percentagem) relativamente às propriedades originais da resina (zero horas de envelhecimento), conforme exemplificado na equação 1. De referir que a mesma equação foi igualmente utilizada no cálculo das variações das viscosidades.

$$\text{Variação Cor (\%)} = \frac{\text{Cor (4h, 8h ou 24h)} - \text{Cor (0h)}}{\text{Cor (0h)}} \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

Apesar do método de incorporação dos antioxidantes na resina ser eficiente e reproduzível, nem sempre gerou o mesmo ponto de partida entre as diversas resinas aditivadas, isto é, a cor e a viscosidade apresentaram valores ligeiramente diferentes em algumas delas. Assim, com esta conversão para percentagem estabeleceu-se uma referência inicial entre fórmulas, permitindo uma comparação/interpretação expedita da evolução das propriedades.

A apresentação dos resultados que se segue baseia-se sobretudo em gráficos de barras ou outros por forma a evidenciar a resistência conferida à resina pelos antioxidantes ao longo do tempo de envelhecimento. Tendo em conta o tema do trabalho é dada especial relevância à cor das resinas aditivadas, o maior indicador da resistência oxidativa, e como tal o parâmetro da viscosidade não será interpretado.

A exposição começa por demonstrar a reprodutibilidade que todo o método (incorporação de antioxidantes na resina e envelhecimento em estufa) para a avaliação da acção dos antioxidantes oferece, especialmente na cor. De seguida, são reveladas as melhores fórmulas de antioxidantes às 4, 8 e 24h. Subsequentemente é feito um levantamento dos antioxidantes mais sugestivos e outros cuja acção revela antagonismos, entre outras particularidades relevantes para o estudo.

##### 4.2.4.1. *Reprodutibilidade do método para determinação de estabilidade oxidativa*

De um modo geral, o método utilizado para avaliar a acção dos antioxidantes (incorporação de antioxidantes na resina pelo aparato 4 e o sequente envelhecimento em estufa ventilada a 170°C, com tomas às 4, 8 e 24 horas) revelou reprodutibilidade. Foram realizadas 6 repetições de 5 fórmulas (A, C, D, E e K), tendo-se verificado uma relativa sobreposição das curvas de evolução da cor ao longo do

envelhecimento. Apresentam-se nas cinco Figuras seguintes, as curvas correspondentes às diversas resinas aditivadas, bem como as repetições das mesmas, assinaladas com apóstrofe (').

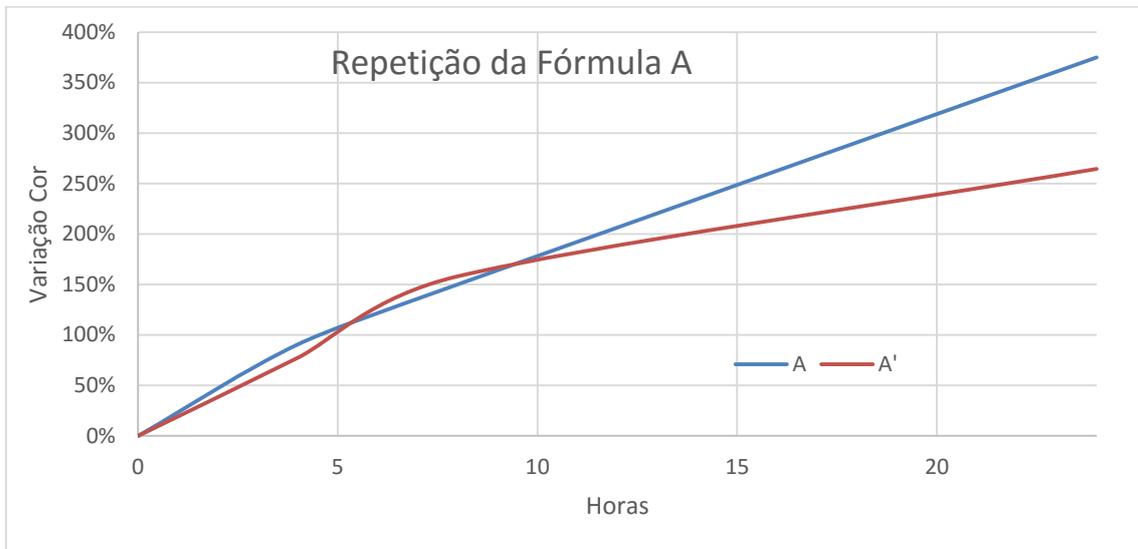


Figura 42 - Comparação das duas curvas de envelhecimento da cor das resinas aditivadas com a fórmula A (A e A').

As duas curvas apresentam uma sobreposição bastante razoável até às 10h de envelhecimento. A partir deste ponto denota-se uma divergência bastante considerável nas curvas, não demonstrando em nada a reprodutibilidade de todo o método. Tendo em conta o domínio acrescido da técnica na altura da repetição da fórmula (A'), apenas esta será considerada nas comparações e interpretações posteriores.

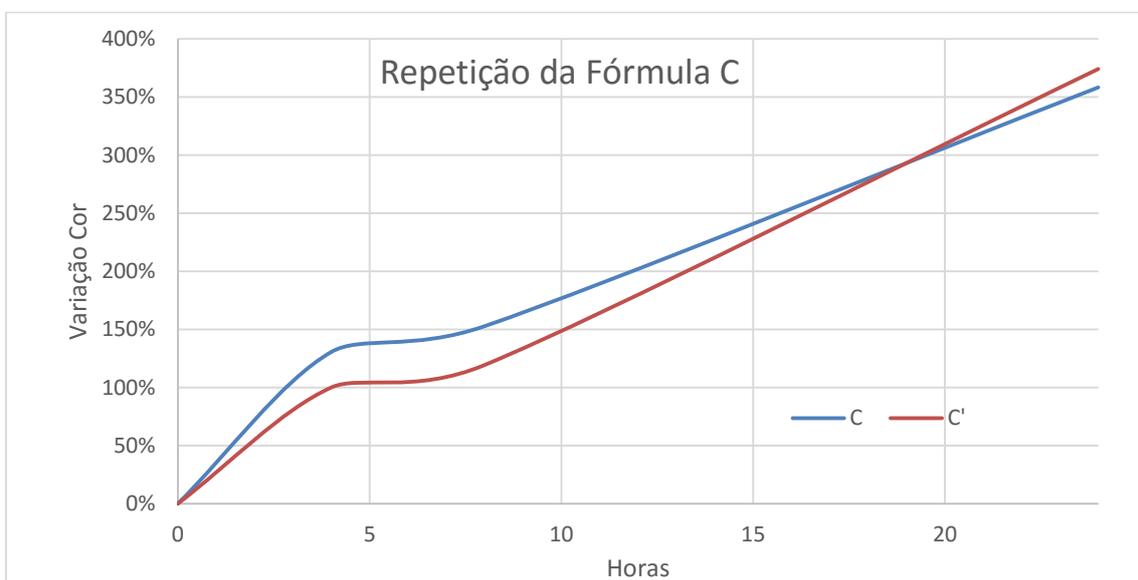


Figura 43 - Comparação das duas curvas de envelhecimento da cor das resinas aditivadas com a fórmula C (C e C').

Apesar da sobreposição destas duas curvas (C e C') estar longe da perfeição, a tendência evolutiva é bastante semelhante entre ambas, acabando por convergir nos momentos finais do envelhecimento.

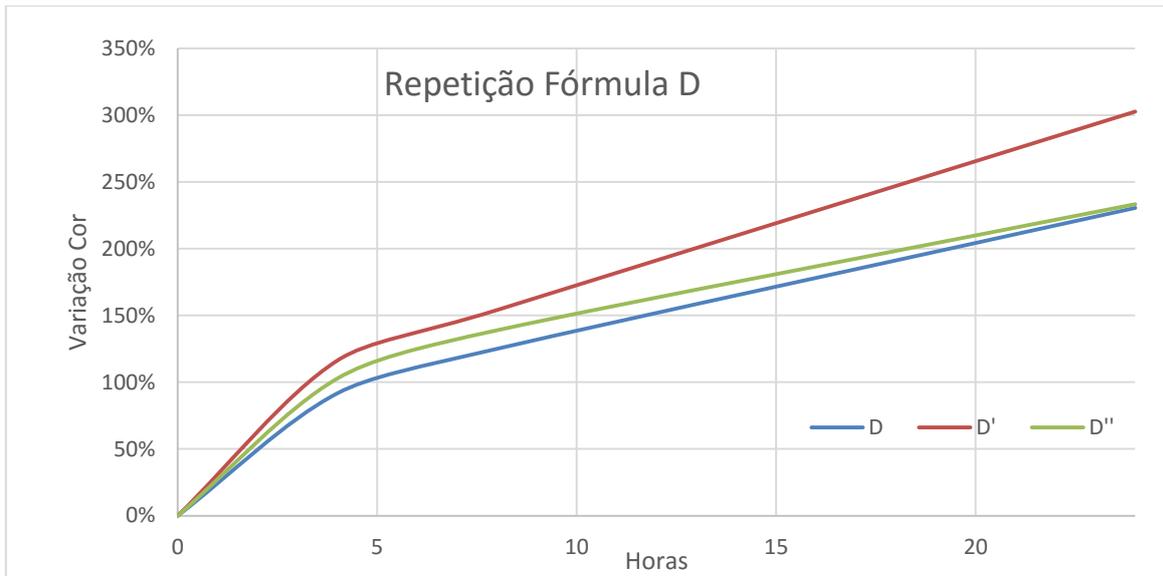


Figura 44 - Comparação das três curvas de envelhecimento da cor das resinas aditivadas com a fórmula D (D, D' e D'').

Excepcionalmente foram realizadas duas repetições da fórmula D. A repetição D' gerou resultados tão díspares da primeira carga (D) que não foi considerada para o estudo, motivando outra repetição da fórmula (D''). Os resultados obtidos nesta última mostraram sobreposição razoável com a primeira carga (D) chegando mesmo a convergir para o mesmo valor da variação da cor.

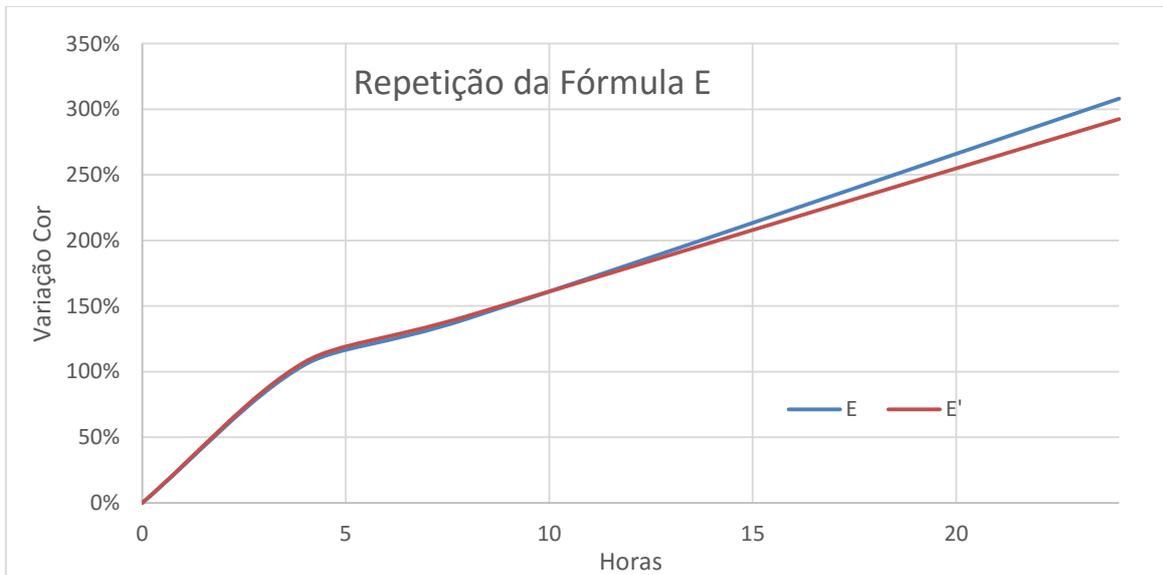


Figura 45 - Comparação das duas curvas de envelhecimento da cor das resinas aditivadas com a fórmula E (E e E').

As duas resinas aditivadas com a fórmula E experienciaram um envelhecimento bastante análogo, com sobreposição bastante evidente ao longo de todo o período.

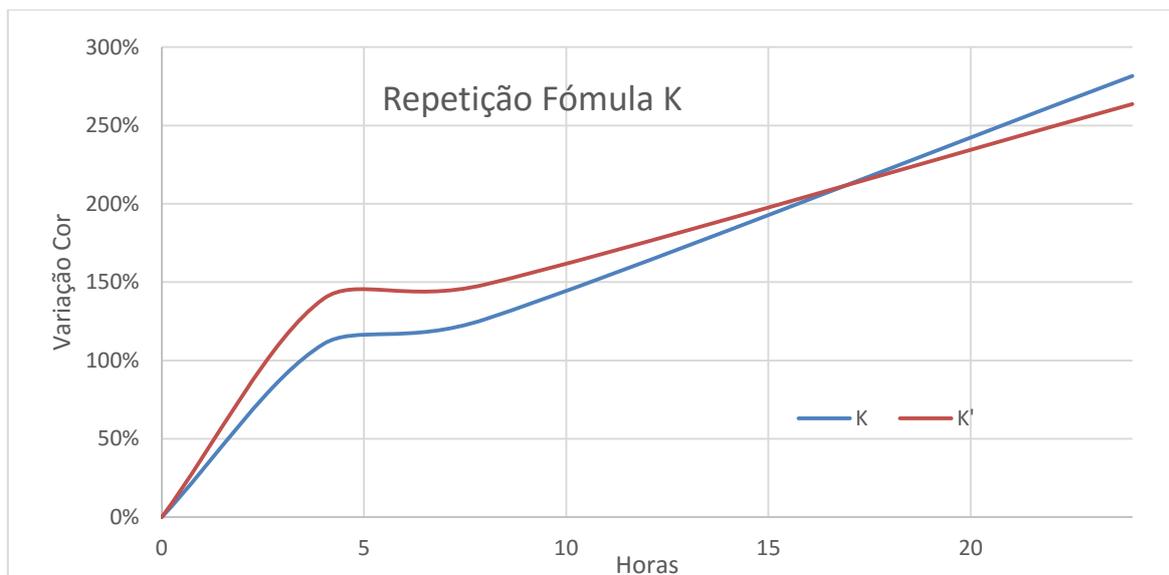


Figura 46 - Comparação das duas curvas de envelhecimento da cor das resinas aditivadas com a fórmula K (K e K').

Não se verificou para este caso uma sobreposição clara entre as duas curvas, no entanto, ambas seguem uma tendência evolutiva idêntica.

Por forma a evidenciar a reprodutibilidade do método, na Tabela 18 encontram-se os pontos constituintes das referidas curvas de envelhecimento da cor das resinas, bem como os respectivos Coeficientes de Variação (CV) calculados para os pares de curvas homólogas. Os coeficientes de variação foram determinados pela equação 2 e são usados neste caso como indicadores de precisão do método, isto é, medem a dispersão/variabilidade existente entre duas distribuições diferentes.

$$CV(\%) = \frac{s}{\bar{x}} \quad (Eq. 2)$$

Onde  $s$  é o desvio padrão e  $\bar{x}$  é a média.

No final da Tabela 18 é calculada a média dos coeficientes de variação e ainda a média global do coeficiente de variação, que não vai além dos 5%, sugerindo portanto uma reprodutibilidade razoável tendo em conta todas as variáveis que o método apresenta, isto é, desde a preparação dos tubos para o *Thermotronic II* - granulometria reduzida e uniforme dos flocos da resina, pesagem das ínfimas quantidades de antioxidantes e a compactação da resina, até aos eventuais erros de influência humana aquando das análises.

Tabela 18 – Comparação dos envelhecimentos das fórmulas repetidas e respectivas determinações das dispersões.

	A	A'	C	C'	D	D''	E	E'	K	K'
<b>4 Horas</b>	91%	77%	131%	100%	92%	103%	105%	108%	111%	139%
<b>8 Horas</b>	150%	158%	153%	119%	125%	139%	141%	143%	126%	148%
<b>24 Horas</b>	375%	265%	358%	374%	231%	233%	308%	293%	282%	264%
<b>Média 4 horas</b>	84%		115%		97%		106%		125%	
<b>Média 8 horas</b>	154%		136%		132%		142%		137%	
<b>Média 24 horas</b>	320%		366%		232%		300%		273%	
<b>CV 4 Horas</b>	8%		13%		6%		1%		12%	
<b>CV 8 Horas</b>	3%		12%		5%		1%		8%	
<b>CV 24 Horas</b>	n.d.		2%		1%		3%		3%	
<b>Média CVs 4 horas</b>	8%									
<b>Média CVs 8 horas</b>	6%									
<b>Média CVs 24horas</b>	2%									
<b>Média Global</b>	5%									

Pode-se ainda salientar que, de um modo geral, é nos primeiros períodos de envelhecimento (4 e 8 horas) onde se verificam as maiores dispersões de valores.

#### 4.2.4.2. As melhores Fórmulas de Antioxidantes

Para tornar mais evidente a comparação das diversas fórmulas, elaboraram-se três gráficos (Figuras 47, 48 e 49), um para cada período de envelhecimento (4, 8 e 24 horas), onde figuram todas as formulações por ordem crescente de variação da cor. Assim, as formulações com menor variação de cor surgem em primeiro lugar (à esquerda do gráfico), enquanto os últimos lugares são ocupados pelas formulações que sofreram uma grande variação do referido parâmetro.

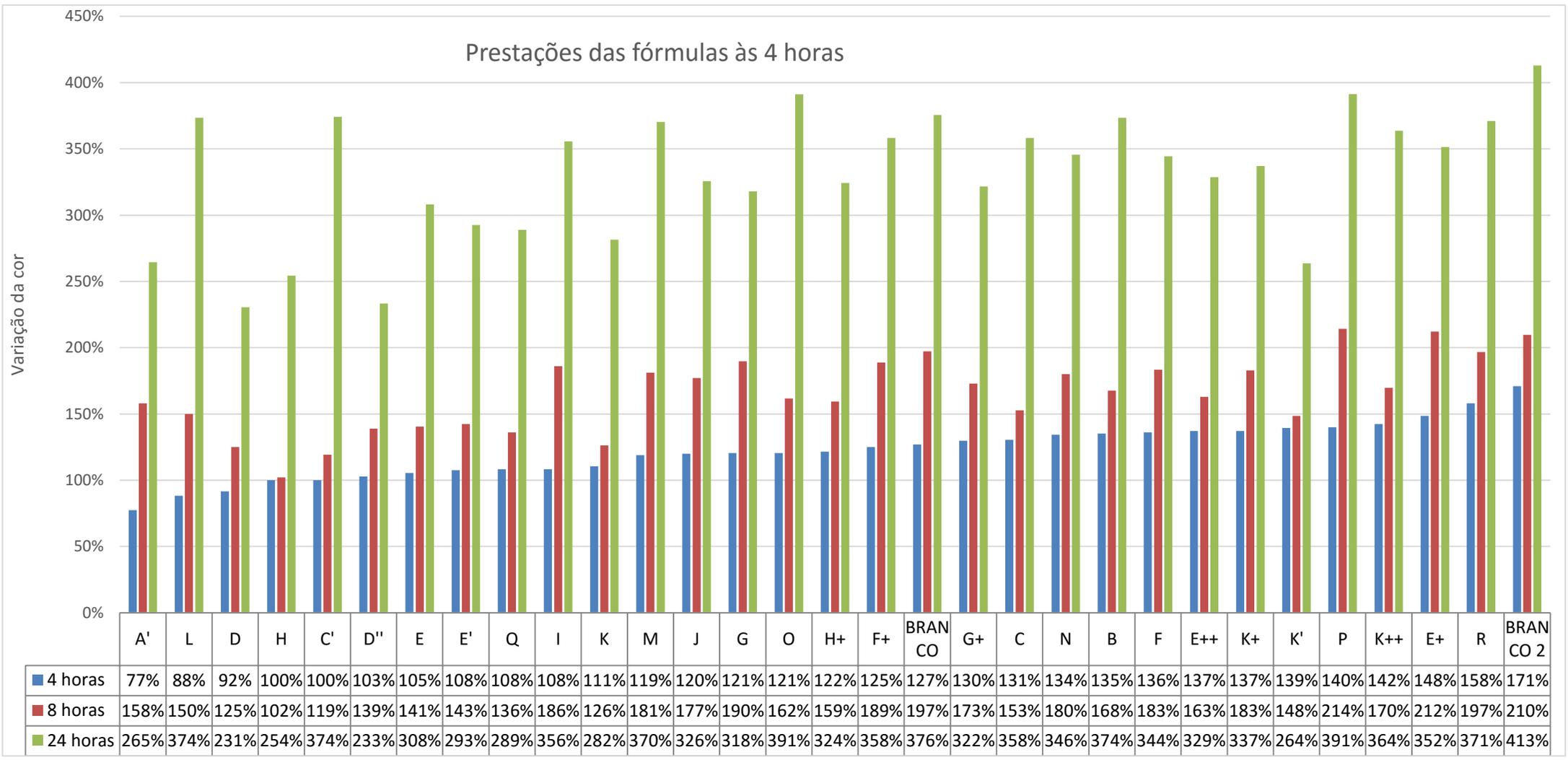


Figura 47 - Disposição crescente de todas as resinas aditivadas com as diversas fórmulas de antioxidantes, pela degradação da cor, no período de 4 horas de envelhecimento em estufa.

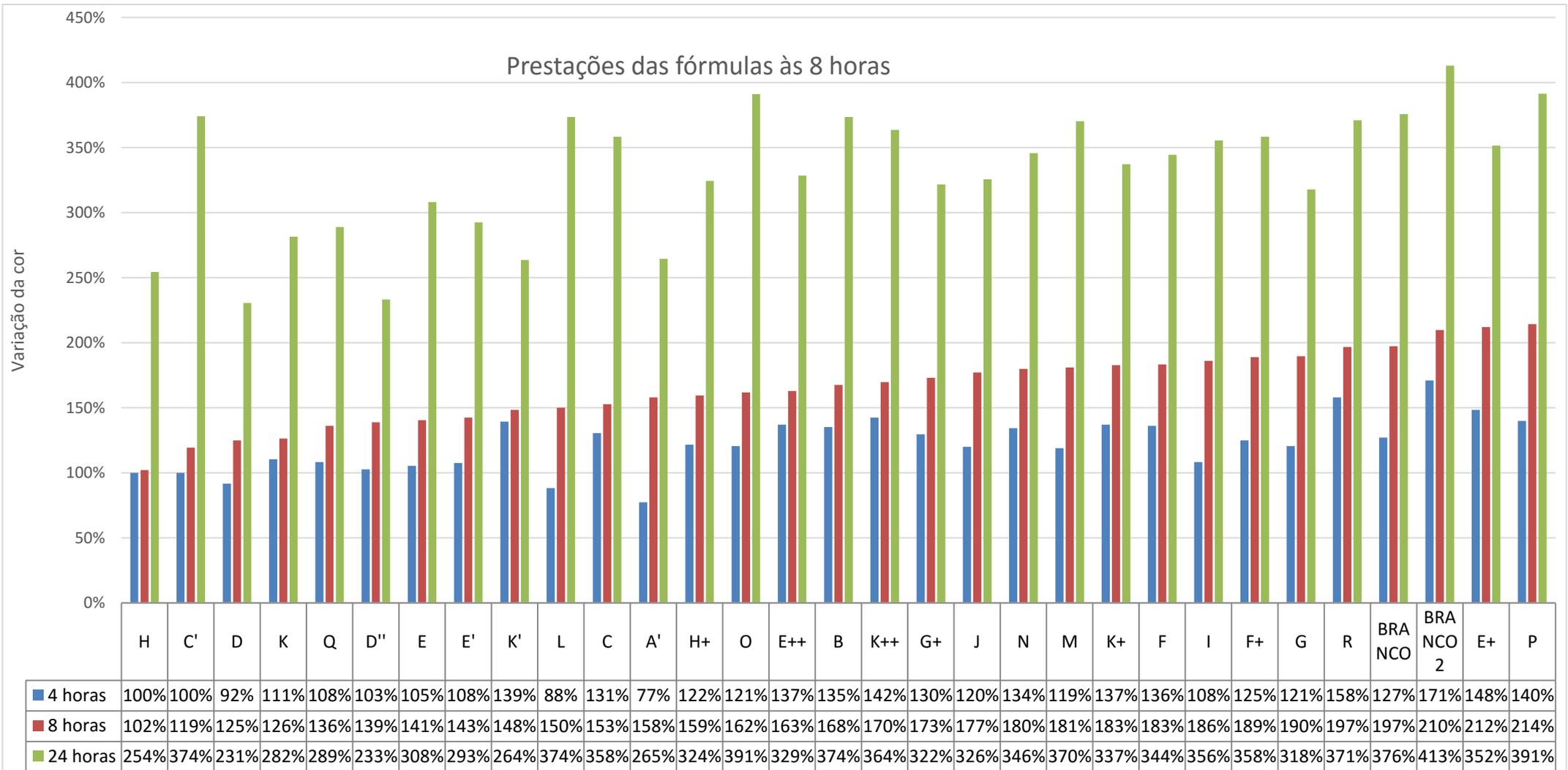


Figura 48 - Disposição crescente de todas as resinas aditivadas com as diversas fórmulas de antioxidantes, pela degradação da cor, no período de 8 horas de envelhecimento em estufa.

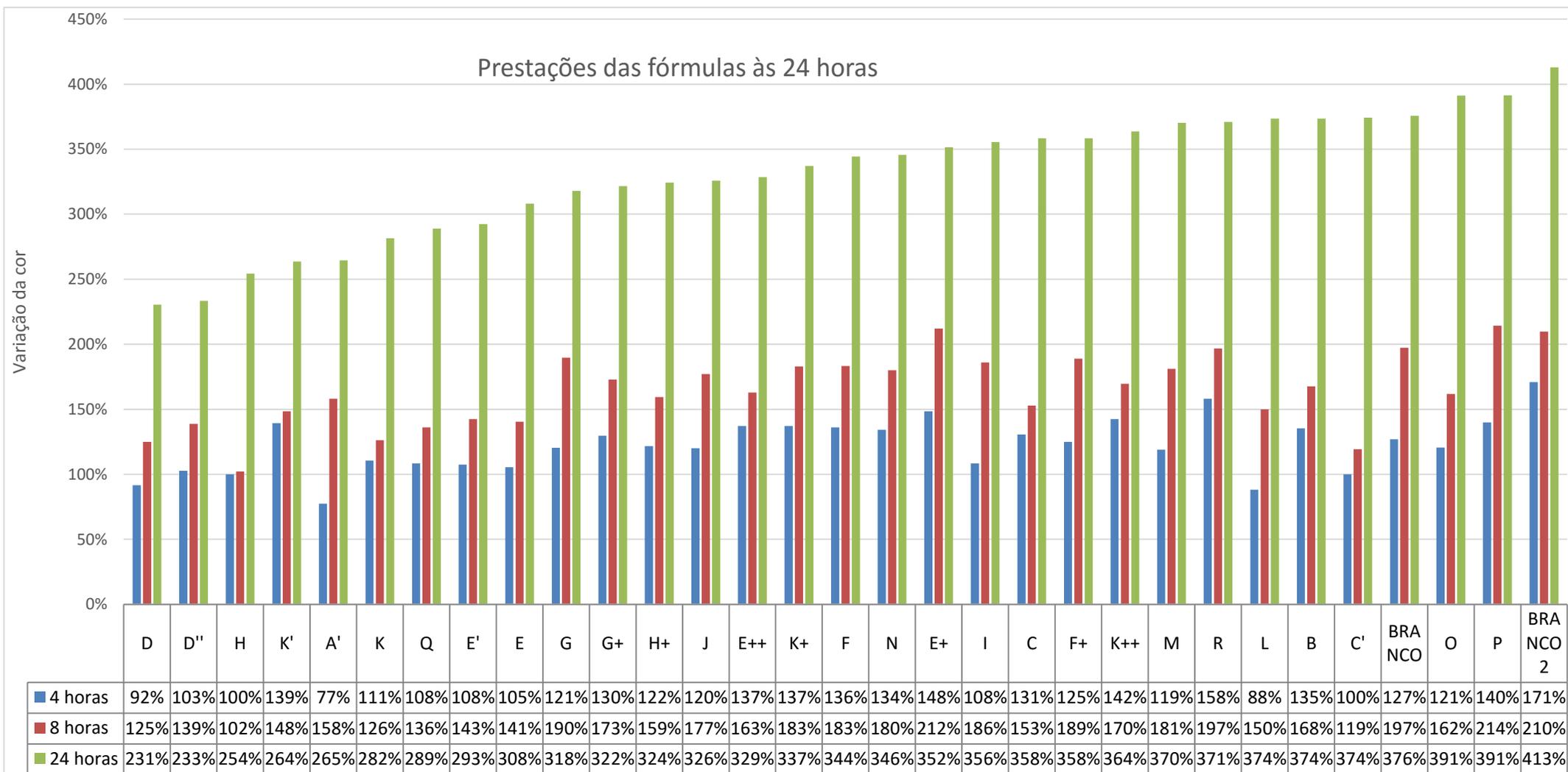


Figura 49 - Disposição crescente de todas as resinas aditivadas com as diversas fórmulas de antioxidantes, pela degradação da cor, no período de 24 horas de envelhecimento em estufa.

Pela constatação dos três gráficos de barras das Figuras 47-49, elaborou-se a Tabela 19 com as cinco melhores fórmulas para cada um dos três períodos de envelhecimento acelerado (4, 8 e 24h), isto é, as fórmulas que melhor inibiram a degradação da cor da resina.

*Tabela 19 - As 5 melhores fórmulas de cada período de envelhecimento, 4H, 8H e 24H.*

<b>Envelhecimento</b>	<b>4 Horas</b>	<b>8 Horas</b>	<b>24 Horas</b>
<b>Fórmulas</b>	A	H	D
	L	C	H
	D	D	K
	H	K	A
	C	Q	Q

A interpretação dos dados da Tabela 19 evidencia que, regra geral, as boas prestações das fórmulas referidas, não se circunscrevem apenas a períodos isolados de envelhecimento, mas antes durante os três períodos de envelhecimento. De facto, a existência de fórmulas com esta performance ao longo do envelhecimento é uma propriedade muito desejada e que provam a acção contínua dos antioxidantes ao longo de todo o ensaio.

Condensando a informação constante na Tabela 19, elegeram-se as melhores fórmulas de antioxidantes, pela determinação do maior número de vezes que surgem nos Top 5 dos três períodos de envelhecimento. As melhores fórmulas estão listadas na Tabela 20, bem como a indicação dos antioxidantes que as constituem.

*Tabela 20 - As melhores fórmulas de antioxidantes e respectiva composição.*

<b>Fórmula</b>	<b>Antioxidante 1</b>	<b>Antioxidante 2</b>	<b>Antioxidante 3</b>
<b>A</b>	Irganox 1010	Irganox 1726	-
<b>D</b>	Irganox 1425	Irganox 1726	-
<b>H</b>	Irganox 1425	TBM-6	-
<b>K</b>	Irganox 1010	Irganox 1726	Irganox 1425
<b>Q</b>	Irganox 1010	Irganox 1425	-

As formulações C e L não foram incluídas no grupo com as melhores prestações. A fórmula C, apesar de surgir no Top 5 por duas vezes, apresenta uma acção fraca no envelhecimento de longa duração (24 Horas). Por seu turno, a fórmula L tem um comportamento muito interessante no primeiro período do ensaio (4 Horas), mas a partir deste ponto o antioxidante consumiu-se muito rapidamente e não conseguiu inibir a degradação da cor eficazmente.

Nas fórmulas bem-sucedidas estão envolvidos quatro antioxidantes diferentes: Irganox 1010, Irganox 1425, Irganox 1726 e Lowinox TBM-6. Destes, apenas um é novo na Respol e é sobre ele que recaem as atenções – o Irganox 1726. Das cinco fórmulas assinaladas na Tabela 20, três são constituídas pelo antioxidante em destaque. Apesar de sugestivo, menos surpreendente é o facto do antioxidante Irganox 1425 entrar na constituição de 4 das 5 fórmulas, uma vez que é especialmente indicado na síntese de ésteres de colofónia, cuja eficácia já foi comprovada anteriormente.

No gráfico de barras da Figura 50, é feita a comparação entre as resinas aditivadas com as melhores fórmulas de antioxidantes e uma resina isenta de antioxidantes (Branco 2). É notável que as resinas aditivadas têm maior resistência térmica/oxidativa em relação à resina não aditivada, prevenindo a degradação da cor em cerca de 35%.

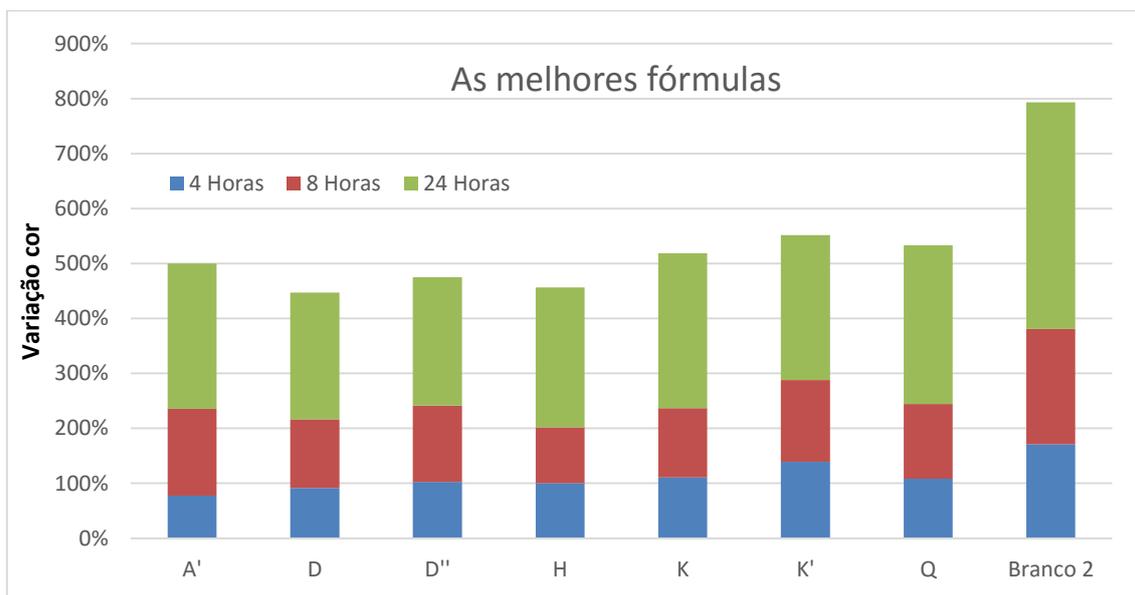


Figura 50 - Comparação entre as resinas aditivadas com as melhores fórmulas e uma resina isenta de antioxidantes (Branco 2).

#### 4.2.4.3. Comparação entre Irganox 1726 e Lowinox TBM-6

Não dispersando do objectivo principal deste trabalho que é, recorda-se, propor melhorias na segunda adição de antioxidantes no fabrico de ésteres de pentaeritritol, podendo-se incluir a descoberta de novos antioxidantes mais eficazes e/ou acerto da fórmula de antioxidantes actualmente utilizada, far-se-à uma comparação entre o Irganox 1726 e o Lowinox TBM-6. Os dois antioxidantes mencionados possuem dupla funcionalidade (primária e secundária) e apresentam uma estrutura de tioéter. O Irganox 1726 tem um peso molecular substancialmente maior que o TBM-6, 537 e 358 g/mol respectivamente, sendo este um factor preponderante na passagem da resina pelo Evaporador, devido às poderosas capacidades de remoção de compostos de baixo peso molecular.

Desde logo, no gráfico da Figura 50, surge uma comparação espontânea entre os dois antioxidantes, pois das 5 fórmulas apenas uma (H) é composta por TBM-6 e, por sinal, em concentrações francamente elevadas (1%). As fórmulas A, D e K contêm Irganox 1726 em concentrações não superiores a 0,5%.

Foram realizados 4 pares de formulações que permitem uma comparação directa e clara da acção dos dois antioxidantes em discussão. Em cada par de formulações, varia apenas o antioxidante com a estrutura de tioéter. Existe também outro par de fórmulas onde, de uma para outra, se faz a substituição parcial de um antioxidante. Os pares de fórmulas a considerar na comparação estão listados na Tabela 21 onde é feita referência às espécies e aos teores de antioxidantes utilizados em cada fórmula, e na Figura 51 é feita a comparação gráfica.

Tabela 21 - Fórmulas de antioxidantes análogas, contendo concentrações iguais de Irganox 1726 e TBM-6.

Fórmula	Irganox 1726	Outros Antioxidantes	Fórmula	TBM-6	Outros Antioxidantes
<b>K</b>	0,25%	0,25% Irganox 1010 0,25% Irganox 1425	<b>K+</b>	0,25%	0,25% Irganox 1010 0,25% Irganox 1425
<b>A</b>	0,50%	0,25% Irganox 1010	<b>F+</b>	0,50%	0,25% Irganox 1010
<b>C</b>	0,50%	0,80% Irganox 1010	<b>F</b>	0,50%	0,80% Irganox 1010
<b>D</b>	0,50%	0,25% Irganox 1425	<b>G+</b>	0,50%	0,25% Irganox 1425
<b>L</b>	0,75%	-	<b>M</b>	0,25%	0,50% Irganox 1726

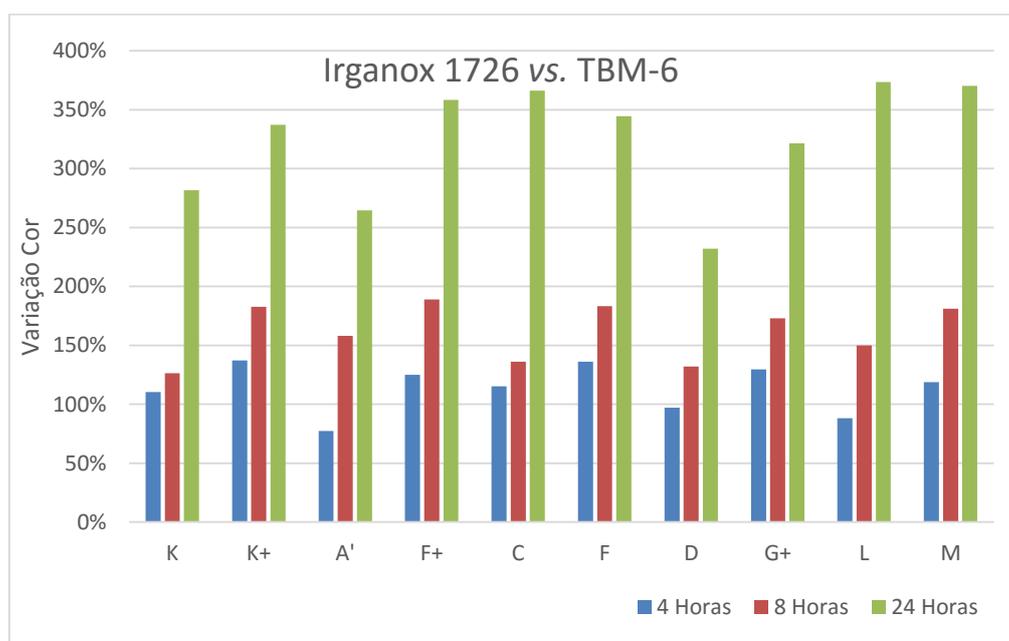


Figura 51 - Comparação directa de fórmulas de antioxidantes análogas, contendo concentrações iguais de Irganox 1726 e TBM-6. As fórmulas C e D são constituídas pela média dos dois ensaios respectivos: C e C'; D e D'.

Pela interpretação do gráfico da Figura 51, verifica-se consistentemente que sempre que o TBM-6 constitui uma fórmula, a resistência térmica/oxidativa é inferior à fórmula análoga constituída por Irganox 1726, evidenciando-se assim a supremacia deste último antioxidante. No par de fórmulas homólogas C (Irganox 1726) e F (TBM-6), verifica-se que na primeira, a acção dos antioxidantes confere uma resistência oxidativa superior à F nos dois primeiros períodos de envelhecimento, no entanto, a longo prazo (24h) a fórmula F é ligeiramente melhor. Quanto ao par de fórmulas L e M, de uma para a outra substitui-se 0,25% de Irganox 1726 por TBM-6, mantendo-se a concentração global de antioxidantes (apenas do tipo tioéter) na resina. A substituição ligeira provocou um decréscimo evidente da resistência da resina (fórmula M), nos dois primeiros períodos do envelhecimento.

Esta comparação constitui uma prova consistente de que o Irganox 1726 desempenha uma acção antioxidante no produto testado substancialmente superior ao Lowinox TBM-6, apresentando-se assim como uma alternativa a considerar na posterioridade.

#### 4.2.4.4. Antagonismos

A comparação dos dois antioxidantes na Figura 51 denota também uma compatibilidade superior do Irganox 1726 para com as outras espécies de Irganox e com a resina (éster de colofónia). Na verdade, o TBM-6 pode estar em antagonismo com os outros antioxidantes, nomeadamente com o Irganox 1010 e o Irganox 1425, daí advém a razão pela qual é ineficiente sempre que entra numa fórmula.

As fórmulas F e F+ constituem uma prova da existência de antagonismo entre o TBM-6 e o Irganox 1010. Entre as duas fórmulas varia apenas o teor em Irganox 1010, de 0,8% na F para 0,25% na F+, pois, frequentemente, teores muito elevados de antioxidantes provocam a ocorrência de antagonismos. Com o mesmo raciocínio, entre as fórmulas G e G+, o teor dos antioxidantes foi reduzido para metade (TBM-6 passou de 1% para 0,5% e o Irganox 1425 passou de 0,5% para 0,25%). A Figura 52 esquematiza os resultados obtidos nos envelhecimentos das resinas aditivada com estas quatro fórmulas.

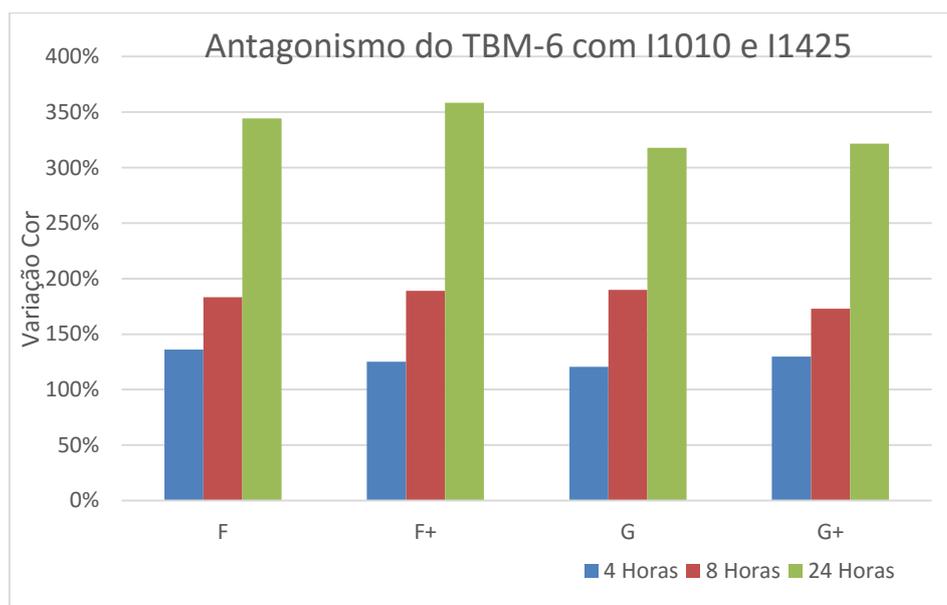


Figura 52 - Comparação de resinas aditivadas com fórmulas de antioxidantes geradoras de antagonismos. Antioxidantes: TBM-6, Irganox 1010 e Irganox 1425.

Os resultados das fórmulas F e F+ mostram uma evolução da cor bastante semelhante, evidenciando que a resina tem uma resistência idêntica quer com 0,8%, quer com 0,25% de Irganox 1010. Por outro lado, o teor de TBM-6 em ambas as fórmulas manteve-se (0,50%) e, muito provavelmente, inibiu a acção do Irganox 1010, independentemente da concentração deste último na resina. Analogamente, evolução da cor das resinas aditivadas com as fórmulas G e G+ sugere também conflito entre os dois antioxidantes (TBM-6 e Irganox 1425), uma vez que a degradação da resina é semelhante, independentemente dos respectivos teores. A combinação do TBM-6 com o Irganox 1425 não é

vantajosa, dado que o primeiro bloqueia a acção do segundo e, conseqüentemente, nenhum funciona correctamente e a resina oxida mais rapidamente.

#### 4.2.4.5. Acção dos Antioxidantes Secundários

Os antioxidantes secundários Irgafos 126 e 168, com uma estrutura à base de fosfito, constituem substâncias novas nos laboratórios da Respol. No início, a expectativa sobre o desempenho destas substâncias era elevada dada a sua função principal – conferir estabilidade oxidativa a altas temperaturas, no entanto, os envelhecimentos revelaram que a acção conjunta destes antioxidantes com outros geraram resistência oxidativa medíocre. Por esta razão não se aprofundará a interpretação de resultados nesta fase. Além disso, os Irgafos não são especificamente recomendados para aplicação em ésteres de colofónia, apesar de ser referido pelo fabricante que devem ser empregues em conjunto com espécies de Irganox, com vista o desenvolvimento de uma relação sinérgica.

#### 4.2.4.6. Efeito de um precursor de radicais livres

Com o intuito de se perceber o efeito que a presença de vestígios de precursores de radicais livres induz na oxidação da resina, fez-se um envelhecimento introduzindo em cada uma das taças de alumínio duas esferas minúsculas de ferro (diâmetro  $\pm 2$  mm), correspondendo a uma concentração de 0,3% (m/m). Escolheu-se a fórmula mais reprodutível, a E, e pela adição das referidas esferas constituiu-se a fórmula E++. Os resultados são de seguida apresentados na Figura 53.

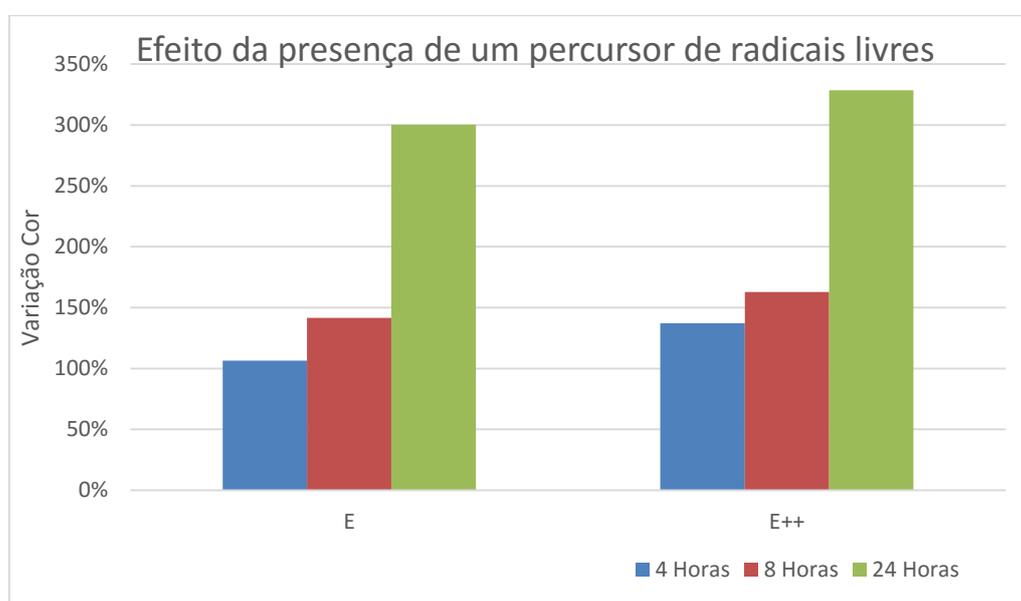


Figura 53 – Comparação do envelhecimento no produto de referência (E) e no mesmo produto na presença de ferro (precursor de radicais livres) (E++). A fórmula E é constituída pela média dos resultados de dois ensaios: E e E'.

É notável que a presença de ferro aquando do envelhecimento da resina potencia a oxidação, com um escurecimento mais acentuado nos três períodos do ensaio. O ferro como catalisador da produção de radicais livres provoca uma sobrecarga da acção primária e secundária do Irganox 1425 e do Irgafos 168, fazendo com que estes sejam consumidos mais rapidamente e que deixem de conferir, precocemente, protecção oxidativa à resina. Em termos práticos, presumivelmente, este ensaio teria

gerado valores ainda mais distintos se o ferro fosse eficazmente disperso na resina, aumentando assim a área de contacto e a taxa de oxidação, consequentemente.

Fica assim provado que a presença de precursores de radicais livres, como o ferro e muitos outros, têm efeitos nefastos na estabilidade oxidativa da resina, sendo imperativo evitar a sua ocorrência.

#### 4.2.4.7. Comparação entre Irganox 1010 e Irganox 245

De seguida é feita uma comparação do poder antioxidante do Irganox 1010 e do Irganox 245, sendo o último novo no laboratório. O gráfico da Figura 54 permite uma comparação expedita do desempenho dos dois antioxidantes presentes em fórmulas análogas, com teores iguais. A Fórmula A é constituída por 0,25% em Irganox 1010 e a O é constituída por 0,25% em Irganox 245.

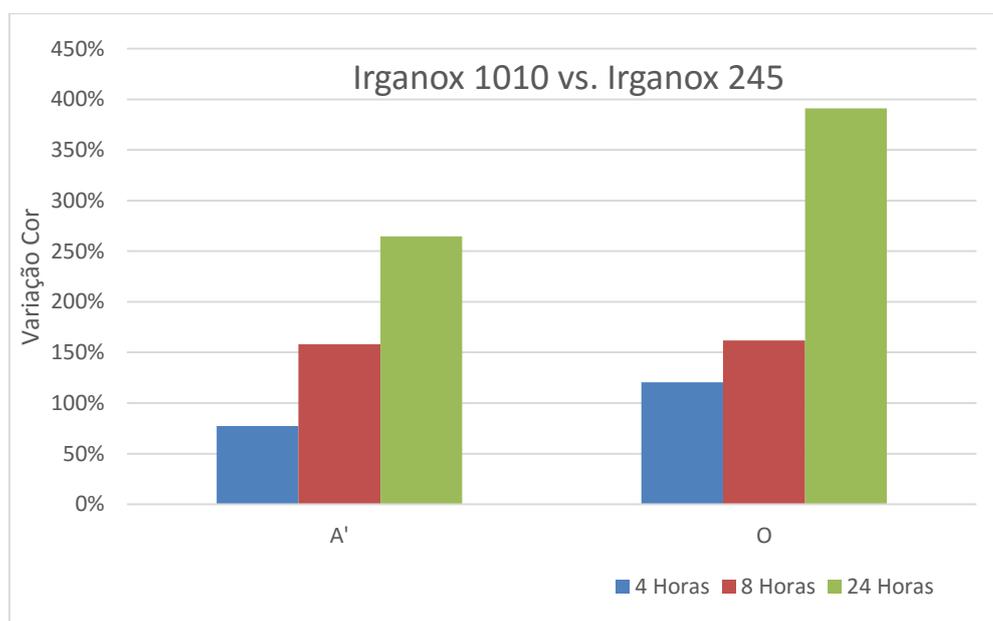


Figura 54 - Comparação directa dos antioxidantes primários, pelas fórmulas A' e O, contendo Irganox 1010 e Irganox 245, respectivamente.

Pela observação da Figura 54, percebe-se nitidamente que o Irganox 1010 (fórmula A') é mais eficiente na prevenção da oxidação da resina. Tal facto, seria expectável quando se sabe que o Irganox 1010 tem cerca do dobro da massa molecular do Irganox 245, além de que o primeiro tem 4 grupos hidroxilo (actuadores na supressão de radicais livres), contra os 2 do segundo. É também visível pela altura das barras de variação da cor da resina aditivada com a fórmula O, que o Irganox 245 em combinação com o Irganox 1726 se consomem rapidamente logo nas primeiras 8 horas, deixando depois a resina vulnerável no tempo de ensaio remanescente.

### 4.3. Teste do Gás Inerte

A literatura refere que o processo de esterificação tem de ser conduzido sobre atmosfera inerte de alta qualidade, isto é, em ausência total de oxigénio, com o intuito de evitar a oxidação do produto [6]. Como referido anteriormente, mesmo em concentrações vestigiais, o oxigénio eventualmente disperso no

meio reaccional, em conjugação com as altas temperaturas de reacção (260-280°C), provoca uma oxidação célere do produto, com subsequente escurecimento.

A instalação industrial da Respol dispõe de um gerador contínuo de gás inerte (N<sub>2</sub>) que serve toda a unidade industrial. Este é aplicado na condução de reacções químicas dentro dos tanques reactores e por toda a instalação, onde é necessário para garantir condições de segurança.

Tendo em conta as recomendações da literatura, procurou-se saber a influência do gás inerte disponível na Respol sobre os seus produtos: comparou-se o efeito que tem na cor da resina promover esterificações sob gás inerte da instalação fabril e com gás inerte de alta pureza.

Em laboratório experimentou-se sintetizar ésteres de colofónia com pentaeritritol sob diversas condições processuais e aproveitou-se a ocasião para testar várias fórmulas de antioxidantes, em sequência do trabalho desenvolvido em 4.2. Teste de Antioxidantes. Estes ensaios, realizados sob gás inerte da fábrica, foram realizados em duplicado com azoto 5.0 engarrafado e os resultados são comparados de seguida. Na Tabela 22, encontram-se as purezas dos dois gases inertes utilizados nesta fase experimental.

*Tabela 22 - Pureza dos dois gases inertes utilizados nas esterificações laboratoriais.*

<b>Gás Inerte</b>	<b>Pureza (%)</b>	<b>O<sub>2</sub> (%)</b>	<b>O<sub>2</sub> (ppm)</b>
<b>Gás Inerte Industrial (N<sub>2</sub>)</b>	98	2	20 000
<b>Gás Inerte Alta Pureza (N<sub>2</sub> – 5.0)</b>	99,999	0,001	10

Importa referir que para a execução das esterificações teve-se como suporte teórico, além da imprescindível experiência técnica dos colaboradores da Respol, as indicações e princípios dispostos em 3.3.Esterificação da colofónia.

A exposição do presente capítulo prossegue com a descrição da constituição do aparato experimental onde foram realizadas as esterificações, seguindo-se a apresentação do respectivo procedimento laboratorial de forma sucinta. O capítulo termina com a mostra dos resultados obtidos, discussão e conclusões correspondentes.

#### 4.3.1. Aparato e Procedimento Experimental

A constituição de uma unidade laboratorial de pequenas dimensões como a que se pretendia para o estudo do efeito da pureza do gás inerte nas esterificações, até à data ainda não se encontrava desenvolvida. Mais propriamente, pretendia-se trabalhar com um reactor de volume muito reduzido (500 mL no máximo), por forma a tornar o processo mais célere e mais económico no consumo de gás inerte de alta pureza, que é fornecido em botijas. Como tal, recorreu-se à adaptação do material disponível no laboratório da Respol por forma a obter um aparato que melhor respondesse às necessidades. Na Figura 55 encontra-se o aparato laboratorial utilizado, com uma esterificação em curso. Apenas para efeitos ilustrativos, não está colocada a manta isoladora (à base de lã de rocha) no balão e no pescoço do mesmo.



*Figura 55 - Aparato laboratorial para a realização dos ensaios de gás inerte nas esterificações.*

O material que constitui este aparato é o seguinte: placa de aquecimento com agitação, balão de vidro de fundo chato de 500 mL, magneto de agitação, adaptador de vidro para fazer a ligação do balão com o condensador e entrada da sonda de temperatura e gás inerte, indicador de temperatura (não visível na figura), rolha de borracha termorresistente, condensador de bolas Allihn e um recipiente para fazer a recolha de água subproduzida na esterificação.

O controlo da temperatura foi efectuado manualmente, pois não se dispunha de um controlador configurado para as características da placa de aquecimento. A introdução do gás inerte foi feita pelo topo da unidade, prolongando-se um tubo de vidro até à superfície do meio reaccional, garantindo-se assim a total inertização da câmara. O caudal de gás inerte aplicado foi igual para todos os ensaios, e foi definido pela taxa de borbulhação no borbulhador de glicerina (a montante do reactor, existe um recipiente de vidro fechado por onde o fluxo de gás inerte é forçado a passar, gerando bolhas).

A utilização de um fluxo contínuo de gás inerte nestas esterificações teve uma função vantajosa acrescida: actuou como agente de arrasto do vapor de água e outros voláteis gerados no meio reaccional para o exterior.

De seguida apresenta-se o procedimento experimental acompanhado nas 10 esterificações, contendo também algumas notas de esclarecimento:

- 1) Colocou-se o magneto de agitação no fundo do reactor, que sequeentemente se carregou com 271,25g de colofónia do Tall Oil e 1,36g (0,5% em relação à massa de colofónia do Tall Oil) de antioxidantes;

- 2) Montou-se todo o aparato, colocando silicone nas junções esmeriladas;
- 3) Começou-se a passar gás inerte 5 minutos antes de se ligar a placa de aquecimento e agitação (para garantir a ausência de oxigénio no reactor desde o início do aquecimento), ficando ligado durante todo o ensaio;
- 4) Ligou-se a placa de aquecimento (set point=350°C – Este set point garantiu que durante a esterificação a temperatura do meio reaccional se mantivesse entre os 260 e 270°C sem ser necessário qualquer outro controlo) e colocou-se a agitação a 60 rpm.
- 5) Aos 218°C adicionou-se 28,75g de pentaeritritol (10,6% em relação à massa de colofónia do Tall Oil)
- 6) Atingidos os 250°C considera-se que a esterificação começa a ocorrer e contabilizaram-se 4 ou 6 horas a partir deste ponto.
- 7) Decorrido o tempo de esterificação programado, procedeu-se à descarga da resina sintetizada para duas taças de alumínio.
- 8) Após o arrefecimento, realizou-se a análise da cor (escala de Gardner) e determinou-se o índice de ácido, com o intuito de avaliar a extensão da esterificação.
- 9) Do total da massa de resina sintetizada, 100g foram colocados num copo de vidro de forma alta de 400 mL e postos a envelhecer 24 horas na estufa ventilada, a 140°C.

Realizaram-se quatro esterificações de 4 horas e seis esterificações de 6 horas. De facto, percebeu-se que aumentando o período de esterificação, minimizavam-se as discrepâncias dos valores de índice de ácido entre dois ensaios homólogos.

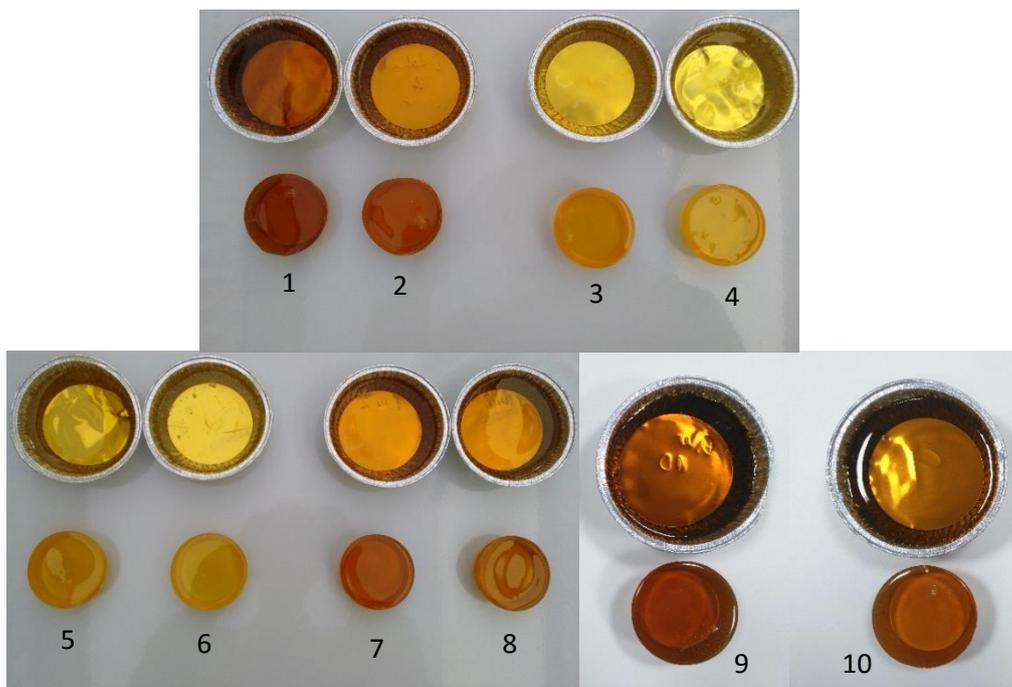
#### 4.3.2. Resultados e Discussão

As informações e os resultados principais sobre as dez esterificações estão registadas na Tabela 23, encontrando-se no Anexo D os registos das variações da temperatura em função do tempo, bem como as respectivas representações gráficas. Na Figura 56 pretende-se salientar as diferenças visuais das cores das resinas sintetizadas (nas taças de alumínio) e envelhecidas a 140°C numa estufa ventilada durante 24 horas.

Tabela 23 - Condições operatórias e resultados dos testes de gás inerte industrial e de alta pureza nas esterificações.

Esterificação	Gás Inerte	Antioxidantes	Duração Esterificação (h)	Temp. Média de Esterificação (°C)	I.A. (mgKOH/g <sub>resina</sub> )	Cor Gardner	Cor Gardner Após Envelhecimento
1	Industrial	0,15% Irganox 1425	4	269,6	39,3	6,1	7,5
2	Alta Pureza	0,35% Irganox 1010		265,3	51,2	5,6	6,5
3	Industrial	0,15% Irganox 1425	4	260,9	54,6	4,3	5,2
4	Alta Pureza	0,35% TBM-6		268,1	45,1	3,2	4
5	Industrial	0,15% Irganox 1425	6	270,2	33,1	4,4	4,8
6	Alta Pureza	0,35% TBM-6		266,2	33,8	3,8	4,2
7	Industrial	0,15% Irganox 1425	6	261,2	43,4	5,6	6,5
8	Alta Pureza	0,05% Irganox 1010 0,30% Irgafos 168		262,8	38,4	5,5	5,9
9	Industrial	Sem Antioxidantes	6	268,4	37,7	7,3	8
10	Alta Pureza			264,1	41,7	6,3	6,9

Denotaram-se algumas oscilações de temperatura, ora subidas, ora descidas, o que provocou algumas diferenças entre as temperaturas médias de esterificação dos pares de esterificações. Ainda assim, todas as temperaturas médias de esterificação (determinadas pelo Teorema do Valor Médio para Integrais Definidos, exemplo de cálculo no Anexo E) situam-se no intervalo programado 260 - 270°C. Registaram-se também algumas dificuldades na obtenção da água subproduzida, ou seja, esta não condensou eficazmente na extensão do condensador sendo expelida ainda no estado gasoso. Tal ocorrência não permitiu a sua contabilização.



*Figura 56 - Pormenor do efeito do gás inerte nas resinas sintetizadas (taças de alumínio) e as respectivas resinas envelhecidas (sem invólucro)*

Os resultados obtidos são consistentemente conclusivos: a utilização de gás inerte de alta pureza nas esterificações permitiu sempre a obtenção de resinas de cor mais clara, relativamente às esterificações homólogas com gás industrial. Mais ainda, as resinas produzidas com gás inerte de alta pureza, de um modo geral, sofreram menor degradação da cor quando sujeitas ao envelhecimento em estufa. Esta ocorrência é sobretudo perceptível pela comparação dos ésteres 7 e 8, que foram produzidos com uma cor similar. De facto, a presença de maiores teores de oxigénio aquando da esterificação não só tem influência imediata na cor da resina, como sugere um comprometimento da estabilidade oxidativa da mesma quando sujeita a temperaturas elevadas, durante longos períodos de tempo, escurecendo mais, por consequência.

A influência das várias fórmulas de antioxidantes na cor das resinas foi bem notória e distinta. Os ésteres 3, 4, 5 e 6, produzidos com 0,35% de TBM-6, revelaram as cores mais claras, assinalando assim o papel preponderante que este antioxidante tem na cor das resinas, quando aplicado no início da reacção. Por outro lado, expectavelmente, as duas resinas sintetizadas sem qualquer antioxidante (9 e 10) registaram as cores mais elevadas.

Ainda acerca dos antioxidantes, utilizou-se em oito ensaios uma quantidade fixa de Irganox 1425 de 0,15%, pois esta substância além de actuar na protecção oxidativa da resina desempenha também a função de catalisador da reacção de esterificação, graças aos iões cálcio que a constituem.

## 5. Conclusões e Trabalhos Futuros

A qualidade e a diversidade de resinas derivadas de colofónia produzidas pela Respol, coloca esta empresa com destaque perante o mercado e a concorrência envolvente. É, portanto, fundamental garantir a melhoria das propriedades das resinas até aos mais elevados patamares de qualidade. Deste modo surgiu o presente desafio, de melhorar a resistência oxidativa/degradação da cor de uma resina de éster de colofónia e pentaeritritol.

No que concerne ao trabalho desenvolvido, este foi essencialmente marcado por 3 actividades: a determinação de eventuais precursores de oxidação na resina; a avaliação da acção de antioxidantes e o teste de gás inerte, onde se realizaram esterificações com dois gases inertes ( $N_2$ ) de purezas distintas. Os resultados obtidos nas diversas actividades reverteram em propostas vantajosas no fabrico de diversas resinas na Respol, que sempre se apresentou disponível a sugestões inovadoras e prósperas.

Desde o transporte da matéria-prima (colofónia do Tall Oil) ao embalamento da resina, existem diversas operações que podem estar a introduzir contaminantes capazes de promover a oxidação da resina. Assim, procedeu-se à determinação de eventuais precursores de oxidação, dos quais se salientam os metais pesados, em duas amostras da mesma resina, correspondentes a duas etapas diferentes do processo. Os resultados das análises (essencialmente com recurso à técnica ICP-OES) mostraram que a resina não tem contaminações, estando estas numa concentração abaixo dos limites de quantificação do método.

Quanto à avaliação da acção dos antioxidantes, após o desenvolvimento de um método expedito para fazer a incorporação dos antioxidantes na resina, avaliou-se a capacidade destes retardarem o escurecimento da resina aditivada perante um envelhecimento acelerado em estufa ventilada, a  $170^\circ\text{C}$  durante 24 horas. Com esta actividade exaustiva tiraram-se as seguintes conclusões:

- O novo antioxidante Irganox 1726, em combinação com outras espécies de antioxidantes, tem uma capacidade muito superior de retardar o escurecimento da cor da resina relativamente ao antioxidante homólogo utilizado à época na Produção e em concentrações inferiores. A substituição do homólogo pelo Irganox 1726, mais eficaz, encontra-se agora em fase de implementação, junto da Direcção da Produção;
- Foram identificados antagonismos na acção conjunta do Lowinox TBM-6 com os Irganox 1010 e Irganox 1425, não sendo portanto recomendada a sua aplicação conjunta na última adição de antioxidantes no processo de fabrico de ésteres de colofónia e pentaeritritol;
- Os antioxidantes exclusivamente secundários, Irgafos 126 e Irgafos 168, não estabilizaram eficazmente a resina (permitindo o seu escurecimento acentuado), pelo que não se recomenda o seu uso neste material;

Por sua vez, os resultados gerados no seguimento do teste de gás inerte constituem uma prova evidente de que a utilização de um gás inerte de pureza superior durante a reacção de esterificação

permite a obtenção de ésteres de cor mais clara e, presumivelmente, maior resistência oxidativa nos processamentos subsequentes a temperaturas elevadas. No âmbito do presente trabalho a Respol pretende, em última instância, aumentar a estabilidade oxidativa do éster de pentaeritritol e a sugestão de melhoria da pureza do gás inerte industrial é uma medida concreta para atingir o referido objectivo. Esta medida é também extensível à produção de outras resinas cuja estabilidade oxidativa se pretenda elevada. Tal investimento trará um acréscimo de propriedades extraordinárias à resina em estudo (e a outras), permitindo assim uma imposição contínua e de qualidade no mercado internacional das resinas duras. Concluiu-se ainda com estas esterificações laboratoriais que o antioxidante Lowinox TBM-6 tem uma capacidade extraordinária de manter a cor das resinas sempre em níveis baixos, durante toda a esterificação, recomendando-se assim o seu uso na Produção, desde o início da reacção.

Em suma, pode-se afirmar que os objectivos estabelecidos foram alcançados, na medida em que foi proposta uma série de medidas para o aumento da estabilidade oxidativa do éster de colofónia e pentaeritritol. Além disso, o presente trabalho exigiu uma articulação ágil entre o meio académico e profissional, gerando um enriquecimento enorme das minhas competências profissionais, indispensáveis ao meu percurso futuro.

Com o intuito de melhorar continuamente a estabilidade oxidativa das resinas da Respol, seguem-se algumas medidas para trabalhos futuros:

- 1- Complementar os resultados obtidos neste trabalho com análises térmicas às resinas aditivadas em DSC, nomeadamente, a determinação do tempo de oxidação induzida (OIT);
- 2- Testar a acção de antioxidantes protectores da radiação (outro factor que pode induzir a oxidação, além das temperaturas elevadas), como os *HALS (Hindered Amine Light Stabilizer)* e os Absorvedores de radiação ultravioleta (em inglês, *Ultraviolet Absorbers (UVA)*).
- 3- Realizar outro tipo de envelhecimentos complementares ao envelhecimento em estufa: Borbulhar ar atmosférico na resina no estado líquido, a uma temperatura superior a 120°C, durante uma duração predeterminada; Aplicar um filme de resina sobre uma placa de vidro e fazer incidir sobre esta radiação UV, durante um tempo predeterminado. No final destes envelhecimentos acelerados faz-se a habitual determinação da cor na escala de Gardner. Deste modo, será possível inferir sobre a resistência oxidativa de uma resina perante diversas condições adversas (temperaturas elevadas, excesso de oxigénio e radiação UV).
- 4- Sintetizar laboratorialmente ésteres de pentaeritritol com colofónias estabilizadas (dismutadas e/ou hidrogenadas), com o intuito de aferir o aumento da estabilidade oxidativa, comparativamente à utilização de colofónias não estabilizadas;
- 5- Projectar a adição de antioxidantes a jusante do Evaporador, para garantir uma estabilidade oxidativa acrescida nas aplicações seguintes.

## 6. Bibliografia

- [1] M. A. Henriques, Resinas, “Paixão de uma Vida”, 2013.
- [2] “Respol Resinas, S.A. – Estratégia, Investigação e Desenvolvimento e Sustentabilidade” [online], disponível em <http://www.respol.pt/pt/pagina/2/respol/>, acessado a 19/Jan/2016.
- [3] Respol Resinas, S.A., “Manual da Qualidade da Respol Resinas S.A.”, versão 2006.
- [4] Respol Resinas, S.A., “Estudo do Impacte Ambiental da Respol Resinas, S.A.”, 2009.
- [5] OHSAS 18001 Health and Safety Standard [online], disponível em <http://www.ohsas-18001-occupational-health-and-safety.com/index.htm>, acessado a 18/Jan/2016
- [6] E. J. Soltes and D. F. Zinkel, "Naval Stores: Production, Chemistry and Utilization," in *Chemistry of rosin*, New York, Pulp Chemical Association, 1989, pp. 262-331.
- [7] M. Ladero, M. de Gracia, F. Trujillo, and F. Garcia-Ochoa, “Phenomenological kinetic modelling of the esterification of rosin and polyols,” *Chem. Eng. J.*, vol. 197, pp. 387–397, 2012.
- [8] Centro de Operações e Técnicas Florestais, Instituto da Conservação da Natureza e das Florestas, “Resinagem” [Online], disponível em <http://www.icnf.pt/portal/agir/resource/doc/sab-ma/florest/resin-cartazes-2016>, acessado a 10/Fev/2016.
- [9] Harima Chemicals Groups, “Resins and Tall Oil Products” [online], disponível em [http://harima.co.jp/en/products/resins\\_tall/index.html](http://harima.co.jp/en/products/resins_tall/index.html), acessado a 13/02/2016.
- [10] L. Wang, X. Chen, J. Liang, Y. Chen, X. Pu, and Z. Tong, “Kinetics of the catalytic isomerization and disproportionation of rosin over carbon-supported palladium,” *Chem. Eng. J.*, vol. 152, no. 1, pp. 242–250, 2009.
- [11] J. C. Souto, P. Yustos, M. Ladero, and F. Garcia-Ochoa, “Disproportionation of rosin on an industrial Pd/C catalyst: Reaction pathway and kinetic model discrimination,” *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 3, pp. 3504–3511, 2011.
- [12] J. Minn, “Determination of oxidative stability of rosin,” *Thermochim. Acta*, vol. 91, pp. 87–94, 1985.
- [13] N. J. Earhart, A. Patel and G. Knobloch, "Thermal Stabilization of Adhesives," in *Handbook of Adhesive Technology*, 2003.
- [14] J.L. Liu, X.-M. Liu, W.-G. Li, L. Ma, and F. Shen, “Kinetics of gum rosin oxidation under 365 nm ultraviolet irradiation,” *Monatshefte für Chemie - Chem. Mon.*, vol. 145, no. 1, pp. 209–212, 2014.
- [15] F. Ren, Y.-F. Zheng, X.-M. Liu, X.-Y. Yue, L. Ma, W.-G. Li, F. Lai, J.-L. Liu, and W.-L. Guan, “An investigation of the oxidation mechanism of abietic acid using two-dimensional infrared correlation spectroscopy,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1084, pp. 236–243, 2015.
- [16] Malevskaya S.S.; Kazeeva EV, *Russ J. Appl. Chem.* 21:854, 1948

- [17] I. Vital and L. Lobo, "Resin acids isomerization: a kinetic study.," *Chemical Engineering Science*, vol. 47, pp. 2671-2676, 1992.
- [18] I. Portugal, J. Vital, L. Lobo, "Isomerization of resin Acids During Distillation of Pina Oleoresin," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 51, no. 1, pp. 2577–2582, 1996.
- [19] M. J. Forrest, "Coatings and Inks for Food Contact Materials," *Macromolecules*, vol. 16, no. 6, 2005.
- [20] Y. Gaillard, A. Mija, A. Burr, E. Darque-Ceretti, E. Felder, and N. Sbirrazzuoli, "Green material composites from renewable resources: Polymorphic transitions and phase diagram of beeswax/rosin resin," *Thermochim. Acta*, vol. 521, no. 1–2, pp. 90–97, 2011.
- [21] Dr. H. A. Boekenoogen, J. G. Cobler, A. Z. Connor, Dr. W. B. Crummet, Dr. Lloyd C., *Chemical Analysis of Resin-based coating Materials*, London; Interscience Publishers Ltd., 1959.
- [22] Eastman Tackifier Center, "Rosin Acids" [online], disponível em [http://www.eastman.com/Markets/Tackifier\\_Center/Tackifier\\_Families/Rosin\\_Resins/Pages/Rosin\\_Acids.aspx](http://www.eastman.com/Markets/Tackifier_Center/Tackifier_Families/Rosin_Resins/Pages/Rosin_Acids.aspx), acessado a 14/04/2016.
- [23] C. Lopes, "Caracterização de Resinas Naturais e seus Derivados," Aveiro, 2008.
- [24] Respol Resinas S.A., Base de Dados do Controlo de Qualidade da Respol, 2015-2016.
- [25] Y. Ye, R. E. King III, "Additives for Polyolefin Film Products : An Overview of Chemistry and Effects", New York, 2006.
- [26] Y. Huang, X. Chen, Y. Deng, D. Zhou, and L. Wang, "A novel nickel catalyst derived from layered double hydroxides (LDHs) supported on fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) for rosin hydrogenation," *Chem. Eng. J.*, vol. 269, pp. 434–443, 2015.
- [27] B. D. Bamborough, "Using Hydrogenated Rosin Resins to Optimize Adhesive Formulations," September, 2005.
- [28] M. Ladero, M. de Gracia, J. J. Tamayo, I. L. de Ahumada, F. Trujillo, and F. Garcia-Ochoa, "Kinetic modelling of the esterification of rosin and glycerol: Application to industrial operation," *Chem. Eng. J.*, vol. 169, no. 1–3, pp. 319–328, 2011.
- [29] C. Donker, "The Chemistry of Tackifying Resins," pp. 149–164, 2002.
- [30] Respol Resinas, S.A., "Tackifiers" [online], disponível em <http://www.respol.iwork.pt/site/upload/Respol-Tackifiers.pdf>, acessado a 20/04/2016.
- [31] F. Mustata and I. Bicu, "A novel route for synthesizing esters and polyesters from the Diels-Alder adduct of levopimaric acid and acrylic acid," *Eur. Polym. J.*, vol. 46, no. 6, pp. 1316–1327, 2010.
- [32] R. Carlini and A. Goredema, "Oligomeric rosin esters for use in inks". Patent US 2014/0142334 A1, 22 Maio 2014.
- [33] R. Morrison and R. Boyd, *Organic Chemistry*, 6th ed., Prentice Hall, 1992.

- [34] Y.V. Pathak, R. L. Nikore, A. K. Dorle. "Study of rosin and rosin esters as coating materials", *Int. J. Pharm.* 1985; 24:35, 1-4.
- [35] A.M. Atta, I.F. Nassar, H.M. Bedawy, "Unsaturated polyester resins based on rosin maleic anhydride adduct as corrosion protections of steel", *React. Funct. Polym.* 2007;67:617–26.
- [36] Respol Resinas, S.A., "Inks and Varnishes" [online], disponível em [http://www.respol.iwork.pt/site/upload/Respol-Inks\\_Varnishes.pdf](http://www.respol.iwork.pt/site/upload/Respol-Inks_Varnishes.pdf), acessado a 25/04/2016.
- [37] S. Liu, C. Xie, S. Yu, and F. Liu, "Dimerization of rosin using Bronsted-Lewis acidic ionic liquid as catalyst," *Catal. Commun.*, vol. 9, no. 10, pp. 2030–2034, 2008.
- [38] Respol Resinas, S.A., "Test Report Respol", 2015.
- [39] M. C. Paiva, Universidade do Minho, "Cromatografia de Permeação em Gel ou Cromatografia de Exclusão de Tamanhos (GPC ou SEC)" [online], 2006, disponível em <http://www.dep.uminho.pt/mcpaiva/pdfs/CCP/0607F06.pdf>, acessado a 27/04/2016
- [40] J. A. Condeço, "Novos Aditivos para Poliolefinas: Aditivos Bi-Funcionais para Inibição de Fenómenos Foto-Oxidativos", Lisboa, 2016.
- [41] BASF Chemical Company, "Additives for Adhesives and Sealants – Additives for top performance" [online], 2013, disponível em [https://www.dispersions-pigments.basf.com/portal/load/fid793202/Booklet\\_%20Additives%20for%20adhesives%20and%20sealants.pdf](https://www.dispersions-pigments.basf.com/portal/load/fid793202/Booklet_%20Additives%20for%20adhesives%20and%20sealants.pdf), acessado a 28/04/2016.

## 7. ANEXOS

### Anexo A: Procedimentos Laboratoriais Internos

#### Anexo A.1: Determinação da cor de Gardner

##### | 1 OBJECTIVO E CAMPO DE APLICAÇÃO

Destina-se a obter o valor da cor na Escala Gardner por aparelho automático de acordo com as normas ASTM.

Por restrições do equipamento de leitura, aplica-se a líquidos ou a soluções de líquidos só à temperatura ambiente. As amostras sólidas e alguns vernizes são dissolvidos de acordo com os métodos descritos no passo 5. Tendo em conta que a exposição prolongada ao calor promove o escurecimento destes compostos orgânicos, o método de dissolução deve ser respeitado de modo a obter resultados reprodutíveis.

Qualquer passo não previsto neste procedimento deve ser resolvido de acordo com o espírito e preceitos técnicos das referências normativas.

##### | 2 REFERÊNCIAS

[1] ASTM D6166-08 “*Standard Test Method for Color of Naval Stores and Related Products (Instrumental Determination of Gardner Color)*”

[2] ASTM D1544-04 (Reapproved 2010) “*Standard Test Method for Color of Transparent Liquids (Gardner color scale)*”

[3] Manual do equipamento Lico 150 e Lico 620 da Hach Lange

[4] Lab/IT-023 – *Preparação automática de vernizes de resinas de offset em óleo mineral*

[5] PEL 221080 *Método cor Gardner - Estudo de repetibilidade do método da cor aplicado a ésteres de colofónia e pentaeritritol*

##### | 3 APARELHOS E UTENSÍLIOS

Colorímetro Lico 150 e Lico 620

Cuvettes redondas de vidro com 11 mm de diâmetro: devem estar perfeitamente limpas e sem defeitos na superfície de vidro

Balança semi-analítica com sensibilidade de 0,01 g

Erlenmeyer de boca esmerilada 29/32 de 100 ml

Magneto

Placas de agitação e/ou de aquecimento

##### | 4 REAGENTES E/OU SOLVENTES

Tolueno (grau industrial)

White Spirit

Óleos minerais

## 5. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES

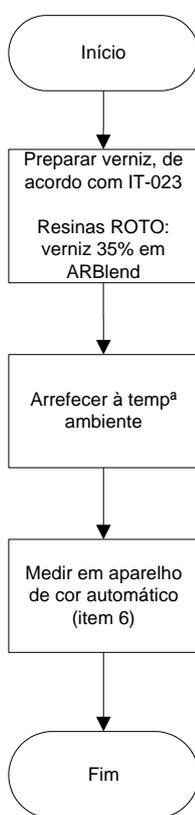
Colofónia límpida



Colofónia turva

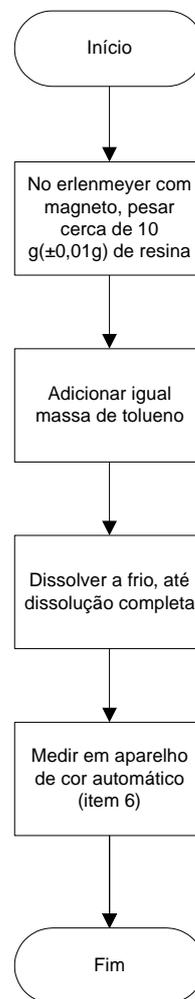


Resink, Tergraf, Tertac

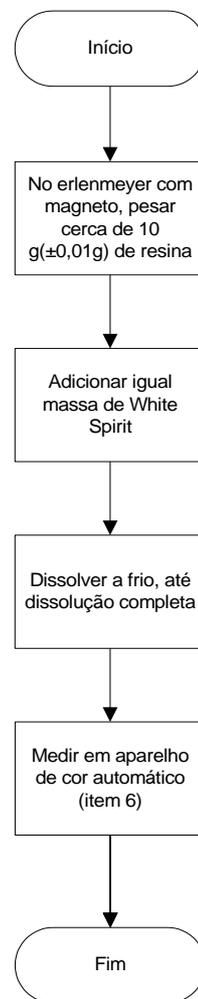


Polimelt, Redur, Tergum

Resisol e Resiprint



Terfenol 840



## 6. LEITURA E REGISTO

6.1 - No equipamento proceder à calibração utilizando uma cuvete com água destilada

6.2 – Encher a cuvete com a solução / verniz a medir.

6.3 – Seguidamente proceder à identificação da amostra

6.4 – Seleccionar a escala de cor pretendida

6.5 – Inserir a cuvete no compartimento #1 existente no aparelho

6.6 – O valor é apresentado no ecrã.

6.7 – Registrar o valor com uma casa decimal. Registrar a solução de leitura. Exemplos:

Cor, Polimelt 85, 50% em tolueno = 3,1 unidades Gardner

Cor, Terfenol 840, 1:1 w.s. = 7,2 unidades Gardner

Cor, Resink 4279, 35% AR Blend = 9,4 unidades Gardner

## 7. REPRODUTIBILIDADE

Para ésteres de colofónia em solução, o valor reproduzido de acordo com as normas ASTM não varia mais de 0,1 unidade Gardner [5].

## Anexo A.2: Determinação do Ponto de Amolecimento

### OBJECTIVO E CAMPO DE APLICAÇÃO

Este método de ensaio destina-se a medir o ponto de amolecimento de resinas (PA), pelo sistema da Bola & Anel (R&B), usando o aparelho automático. Aplica-se a resinas derivadas de colofónia.

### 2. REFERÊNCIA

- Baseado na Norma ASTM E 28-97 "Softening Point by Ring & Ball Apparatus"

### 3. APARELHOS E UTENSÍLIOS

- Equipamento Anel & Bola, incluindo bolas, anéis e suporte metálico
- Taça de alumínio
- Placa aquecedora LCQ 12.02
- Espátula
- Copo de 500 ml, com altura de 12,5 cm e diâmetro de 8,5 cm
- Pinça metálica tipo tenaz
- Folhas de alumínio
- Vareta de vidro
- Termómetro de 0 a 300°C

### 4. REAGENTES E/OU SOLVENTES: Glicerina ou água

### 5. PROCEDIMENTO PARA PREPARAÇÃO DOS ANÉIS DE RESINA

5.1. - Ligar a placa aquecedora e regulá-la para o ponto máximo de aquecimento.

5.2 – Numa taça de alumínio moldar um “V” para facilitar o escoamento da resina líquida para os anéis. Colocar uma pequena porção de resina até cerca de metade da taça.

5.3 – Colocar a taça com a resina sob a placa de aquecimento e fundir, tendo o cuidado de não deixar degradar. Para tal pode ser promovida uma agitação com o auxílio de uma espátula metálica ou com a pinça metálica, ou com ambas.

Caso a resina se degrade, ela adquire uma coloração castanho muito escuro, voltar a 5.2.

5.4 – Quando a resina estiver quase fundida, colocar os anéis sob a placa, sem retirar a taça com amostra.

5.5 – Retirar os anéis com o auxílio da pinça metálica pequena e colocá-los sob uma folha de alumínio, com a face de maior diâmetro virada para cima.

5.6 – Retirar a taça da placa com o auxílio da pinça e encher, por excesso, os anéis com a resina líquida. Deixar arrefecer cerca de 15 minutos.

5.7 – Colocar uma folha de alumínio sob a placa. Seguidamente com o auxílio da pinça, depositar os anéis sob a folha de alumínio, com a zona de excesso de resina voltada para baixo.

5.8 - Mover lentamente o anel em movimentos circulares de modo a alisar a superfície. Deixar arrefecer cerca de 5 minutos. Proceder de igual forma para o outro anel (voltar a 5.7).

5.9 - Retirar o excesso de resina do lado exterior dos anéis com uma espátula.

## **6. DETERMINAÇÃO DO PONTO DE AMOLECIMENTO**

Para resinas em processo e para produtos acabados, fazer o teste nas duas vias do aparelho.

6.1 - Encher o copo graduado, com cerca de 500 ml glicerina ou água e introduzir um magnete.

Consoante a gama de valores que se pretende medir, usar:

Água → Ponto de Amolecimento até cerca de 85°C

Glicerina → Ponto de Amolecimento superior a 85°C

O líquido a usar deverá ser límpido e incolor e estar à temperatura ambiente.

O mesmo líquido pode ser usado até repetidas vezes até adquirir um tonalidade amarelada, altura em deverá ser substituído.

6.2 - Colocar os anéis nos olhais do suporte do aparelho Ring & Ball. Colocar as esferas nas respectivas guias, sobre o centro dos anéis.

6.3 - Mergulhar cuidadosamente no líquido a armação metálica com os anéis e as esferas montados, de forma a evitar a formação de bolhas de ar entre as esferas e os anéis.

6.4 – Introduzir o termómetro no orifício central da armação metálica. A base do termómetro deverá ficar ao nível da parte inferior dos anéis.

6.5 – Colocar o conjunto sob a placa LCQ12.02 e iniciar o aquecimento do banho, regulando a placa para o máximo.

6.6 – Agitar o líquido periodicamente com o auxílio de uma vareta de vidro.

6.7 - À medida que a resina amolece, vai-se formando um "saco", impelido pela esfera. Quando este "saco" tocar na parte inferior do suporte, anotar a temperatura.

## **7 - CÁLCULOS E RESULTADOS**

Fazer a média das duas leituras obtidas em cada anel e anotar o resultado com uma casa decimal.

No certificado de análise arredondar para o valor inteiro mais próximo.

## Anexo A.3: Determinação da viscosidade Brookfield em resinas quentes

### 1. OBJECTIVO E CAMPO DE APLICAÇÃO

Este procedimento descreve como medir no viscosímetro rotacional Brookfield DV-II Pro Extra (ou LVDV-II+) a temperaturas entre 40 e 300°C, utilizando a câmara termoestática Thermosel.

Aplica-se à colofónia e a resinas de *hotmelt*, em estudos de aplicação ou em controlo de qualidade.

É necessário seleccionar a geometria adequada à viscosidade da amostra e adequar a velocidade de leitura de modo evitar torque baixos ou elevados.

Para torques abaixo de 30% considera-se que a influência da viscosidade da amostra na leitura do torque começa a ser marginal e torques acima de 80% são de evitar porque se considera existirem perdas por atrito não medidas pela haste.

Dá-se preferência a um conjunto de velocidades pré-seleccionadas que permitem comparar leituras em diferentes modelos de viscosímetros. A velocidade de medição deve estar incluída neste conjunto e permitir um torque tão próximo de 50% quanto possível. Na dúvida sobre a velocidade a escolher, começar por testar a amostra com velocidade de rotação mais baixa e ir subindo até obter torque satisfatório.

Em medições consecutivas numa amostra ao longo de uma rampa de temperatura, iniciar pela temperatura mais baixa, de modo a minimizar a degradação da amostra ao longo do ensaio. Para toda a rampa térmica, para a mesma amostra, a haste utilizada deve ser sempre a mesma.

No final mostra-se um quadro com as escolhas mais comuns para este método de ensaio.

### 2. REFERÊNCIAS

- Método interno da Respol CR-032
- “Brookfield Thermosel Accessory Operating Instructions Manual”
- Baseado na norma ASTM D-3236-88 “Test method for Apparent Viscosity of Hot-Melt Adhesives and Coating Materials”

### 3. APARELHOS E UTENSÍLIOS

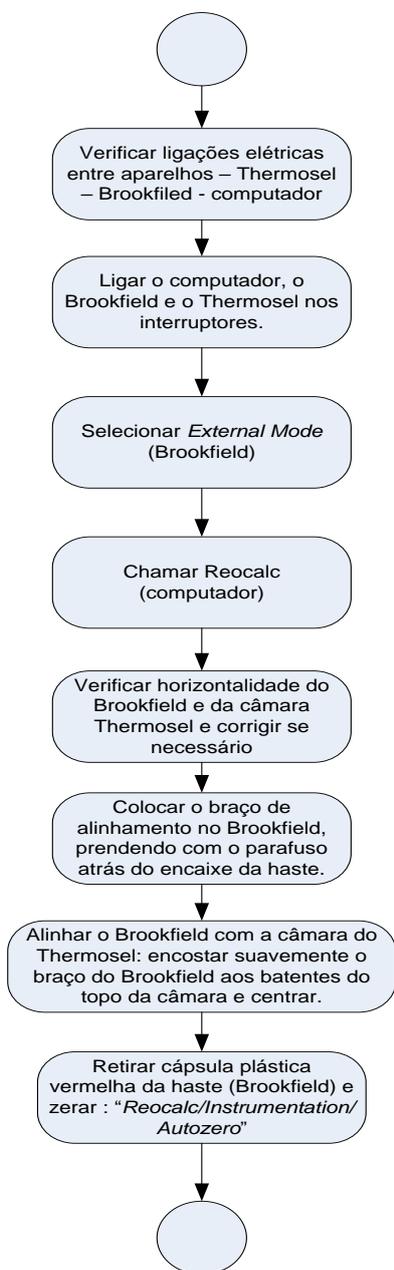
- Viscosímetro Brookfield, modelo DV-II + Pro Extra
- Spindle nº 18 e nº 34
- Thermosel: Manta Térmica e Controlador
- Cápsula de Amostra
- Alicates, pinça
- Balança semi-analítica com sensibilidade de 0,01 g
- Suporte para cápsulas
- Tampa para cápsula

### 4. REAGENTES E/OU SOLVENTES

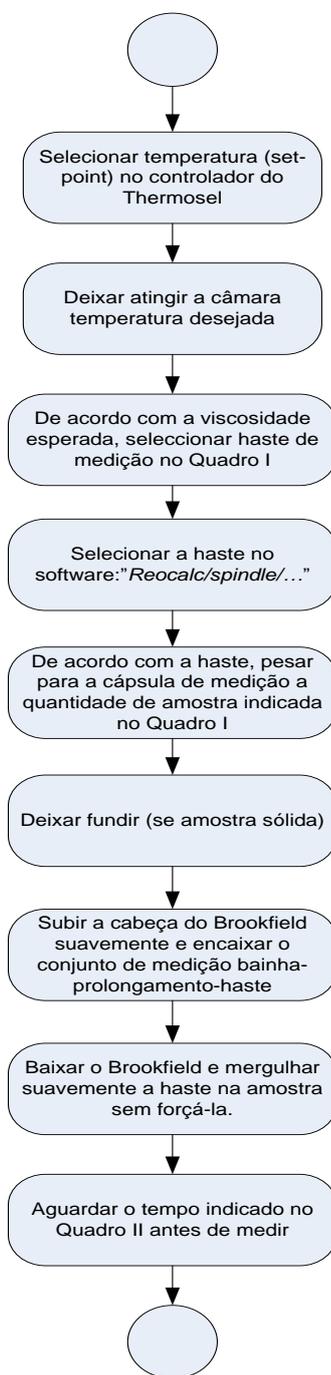
Não se aplica.

### 5. PROCEDIMENTO

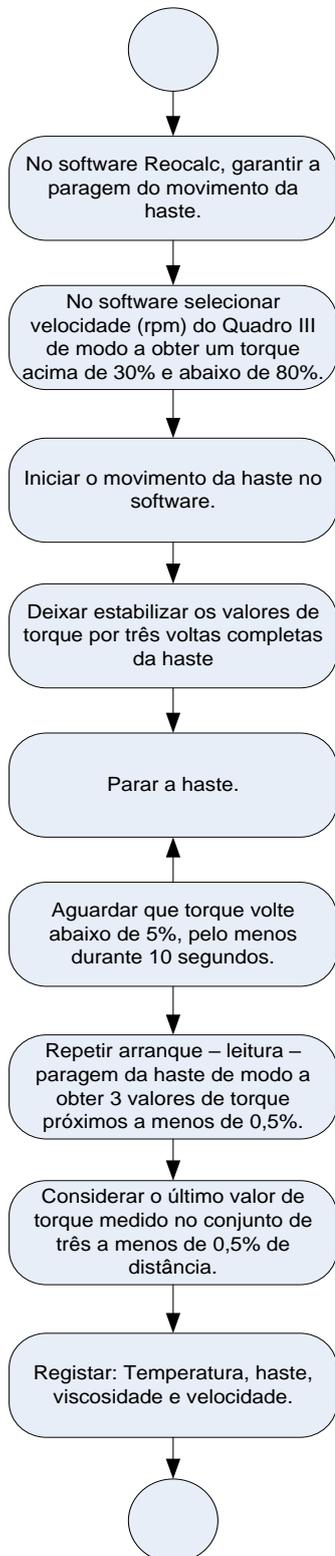
### Arranque e preparação do equipamento



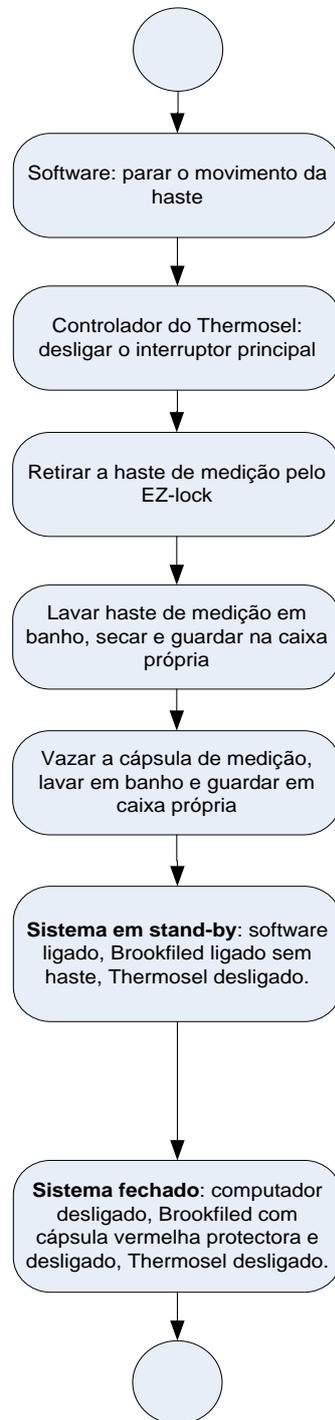
### Preparação da amostra



### Medição



### Operações posteriores à medição



**Quadro I – Hastes e massa de amostra a utilizar em função da viscosidade.**

Viscosidade esperada	Haste	Massa de amostra
2 a 10 000 mPa.s (cP)	SC4 – 18	8,5 g
10 000 a 600 000 mPa.s (cP)	SC4 – 34	10,5 g

**Quadro II – Tempos de ensaio em função das amostras**

Amostra	Tempo de fusão	Tempo de preparação da haste na amostra	Tempo de Espera antes de 1ª medição
Colofónia	Aprox. 2 min	10 a 15 min	Perfazer 30 minutos
Hotmelts sólidos	Aprox. 2 min	10 a 15 min	Perfazer 60 minutos
Hotmelts líquidos	Não se aplica	2 a 5 min	Perfazer 60 minutos
Outros produtos	Variável	Variável	Perfazer 60 minutos
Rampa térmica – 1ª leitura	Aprox. 2 min	10 a 15 min	Perfazer 60 minutos
Rampatérmica – 2ª leitura e seguintes	Não se aplica	Não se aplica	Perfazer 20 minutos

**Quadro III – Velocidades de rotação, por ordem de escolha:**

0,3 rpm > 0,6 rpm > 1,5 rpm > 3,0 rpm > 6 rpm > 12 rpm > 30 rpm > 60 rpm

**Quadro IV – Escolhas mais comuns**

Amostra	Tipo de leitura	Viscosidade esperada	Haste	Massa	Tempos de espera	Velocidade
Sólido	Um ponto a 120°C	100 - 600 cP	18	8,5 g	Fusão – 2 min Haste – 15 min Total – 60 minutos desde colocar cápsula na câmara quente.	12 – 3 rpm
Líquido	Um ponto a 50°C	10 – 60 Pa.s	34	10,5	Haste – 15 min Total – 60 minutos desde colocar cápsula na câmara quente.	1,5 – 0,3 rpm
Sólido	Rampa entre 150 e 180°C	2000 – 50 cP	18	8,5	Fusão – 2 min Haste – 15 min Total – 60 minutos desde colocar cápsula na câmara quente.	1,5 – 12 rpm

**Nota:**

10 Pa.s	=	100 P	=	10 000 cP	=	10 000 mPa.s
1 Pa.s	=	10 P	=	1 000 cP	=	1 000 mPa.s
0,1 Pa.s	=	1 P	=	100 cP	=	100 mPa.s
0,001 Pa.s	=	0,01 P	=	1 cP	=	1 mPa.s

## Anexo A.4: Determinação do Índice de Ácido de Resinas

### 1. OBJECTIVO E CAMPO DE APLICAÇÃO

Este método de ensaio destina-se a medir o índice de ácido de resinas. Aplica-se duras e Polimelt líquido

### 2. REFERÊNCIAS

- Baseado na Norma ASTM D 1639-90 “Acid Number of Organic Coating Materials”

### 3. APARELHOS E UTENSÍLIOS

- Balão Erlenmeyer de boca larga de 250 ml
- Balão volumétrico de 2000 ml
- Balança semi-analítica com resolução de 0,01 g
- Balança analítica com resolução de 0,1 mg
- Bureta de 50 ml, graduada em 0,1 ml
- Proveta de 100 ml
- Copo de 600 ml e copo de 100 ml
- Espátula metálica
- Exsicador
- Funil
- Vareta de vidro
- Agitador magnético com aquecimento e magneto
- Frasco de 1l, incolor e transparente
- Reservatório de 5l, em polietileno
- Dois frascos de plástico de 1000 ml
- Frasco tipo conta-gotas

### 4. REAGENTES E/OU SOLVENTES

- Hidróxido de potássio a 85% ou 87,5% p.a., em lentilhas
- Hidrogenoftalato de potássio 99,9% p.a.
- Metanol p.a.
- Toluol (K32)
- Álcool diacetónico p.a.
- Fenolftaleína
- Água destilada
- Álcool etílico p.a.

### 5. PROCEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DO INDICE DE ACIDO

**5.1** - Introduzir o magneto no Erlenmeyer, colocar na balança analítica e tarar.

**5.2** – Pesar a resina a ensaiar. No caso das resinas duras cerca de 3g e para o Polimelt 5g. Anotar o peso até duas decimais.

**5.3** – Retirar o conjunto da balança e adicionar aproximadamente 100 ml da mistura de solventes neutralizada.

**5.4** - Dissolver completamente na placa de agitação magnética

**5.5** - Adicionar 5 gotas de solução de fenolftaleína e titular com a solução de KOH aferida, até que a tonalidade rosa persista no mínimo 30 segundos.

Registrar o volume gasto em ml, até uma casa decimal.

## **6. CÁLCULOS E RESULTADOS**

O índice de ácido define-se como número de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessários para neutralizar 1 g de resina e é obtido pela fórmula seguinte:

$$I. A. = \frac{V \times N \times 56,1}{R}$$

onde:

**IA** – Índice de ácido em mg KOH / g

**V** - Volume de solução de KOH consumido em ml

**N** - Normalidade da solução de KOH em N

**R** - Quantidade de amostra pesada em g

## Anexo B: Resultados das Análises ICP-OES à resina éster de colofónia e pentaeritritol antes e depois do Evaporador

Tabela 24 - Concentrações de diversos elementos químicos na resina éster de colofónia e pentaeritritol, antes e depois do Evaporador.

Elemento Químico	Concentração Antes do Evaporador	Concentração Depois do Evaporador
<b>Fósforo</b>	110 ppm	125 ppm
<b>Cálcio</b>	75 ppm	83 ppm
<b>Magnésio</b>	≤ 2 ppm	≤ 2 ppm
<b>Potássio</b>	< 5 ppm	< 5 ppm
<b>Cobre</b>	< 2 ppm	< 2 ppm
<b>Crómio</b>	≤ 10 ppm	< 2 ppm
<b>Níquel</b>	< 2 ppm	< 2 ppm
<b>Vanádio</b>	< 2 ppm	< 2 ppm
<b>Enxofre</b>	< 2%	< 2%
<b>Antimónio</b>	-	< 1 ppm
<b>Arsénio</b>	-	< 1 ppm
<b>Bário</b>	-	< 2 ppm
<b>Cádmio</b>	-	< 2 ppm
<b>Chumbo</b>	-	< 2 ppm
<b>Cobalto</b>	-	< 2 ppm
<b>Crómio Hexavalente</b>	-	< 2 ppm
<b>Crómio Trivalente</b>	-	< 2 ppm
<b>Estrôncio</b>	-	< 2 ppm
<b>Manganês</b>	-	< 2 ppm
<b>Mercúrio</b>	-	< 0,1 ppm
<b>Selénio</b>	-	< 0,4 ppm
<b>Zinco</b>	-	< 2 ppm

- não determinado

## Anexo C: Resultados dos Envelhecimentos em Estufa (Cor de Gardner e Viscosidade)

Tabela 25 - Resultados das análises às resinas aditivadas e envelhecidas em estufa.

Horas de Envelhecimento (h)	Cor Escala de Gardner				Viscosidade (cp)			
	0	4	8	24	0	4	8	24
<b>Branco</b>	3,7	8,4	11,0	17,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Branco 2</b>	3,1	8,4	9,6	15,9	165	227	260	472
<b>A</b>	3,2	6,1	8,0	15,2	159	207	221	370
<b>A'</b>	3,1	5,5	8,0	11,3	157	182	211	287
<b>B</b>	3,4	8,0	9,1	16,1	170	227	291	527
<b>C</b>	3,6	8,3	9,1	16,5	170	226	237	463
<b>C'</b>	3,1	6,2	6,8	14,7	158	207	200	329
<b>D</b>	3,6	6,9	8,1	11,9	162	211	219	379
<b>D'</b>	3,7	8,0	9,4	14,9	162	195	232	371
<b>D''</b>	3,6	7,3	8,6	12,0	162	203	234	369
<b>E</b>	3,7	7,6	8,9	15,1	168	224	285	544
<b>E'</b>	4,0	8,3	9,7	15,7	169	242	308	585
<b>E+</b>	3,3	8,2	10,3	14,9	174	242	282	574
<b>E++</b>	3,5	8,3	9,2	15,0	173	225	302	598
<b>F</b>	3,6	8,5	10,2	16,0	164	216	259	480
<b>F+</b>	3,6	8,1	10,4	16,5	165	222	269	516
<b>G</b>	3,9	8,6	11,3	16,3	184	256	307	632
<b>G+</b>	3,7	8,5	10,1	15,6	170	242	277	431
<b>H</b>	4,6	9,2	9,3	16,3	187	248	246	502
<b>H+</b>	3,7	8,2	9,6	15,7	176	235	281	602
<b>I</b>	3,6	7,5	10,3	16,4	156	188	239	409
<b>J</b>	3,5	7,7	9,7	14,9	158	185	224	374
<b>K</b>	3,8	8,0	8,6	14,5	180	216	254	440
<b>K'</b>	3,3	7,9	8,2	12,0	163	199	229	361
<b>K+</b>	3,5	8,3	9,9	15,3	177	244	293	n.d.
<b>K++</b>	3,3	8,0	8,9	15,3	179	233	251	481
<b>L</b>	3,4	6,4	8,5	16,1	157	178	212	377
<b>M</b>	3,7	8,1	10,4	17,4	169	228	267	499
<b>N</b>	3,5	8,2	9,8	15,6	193	247	259	431
<b>O</b>	3,4	7,5	8,9	16,7	174	205	236	499
<b>P</b>	3,5	8,4	11,0	17,2	173	252	335	708
<b>Q</b>	3,6	7,5	8,5	14	170	202	235	440
<b>R</b>	3,1	8,0	9,2	14,6	163	210	241	359

n.d. – Não determinado

## Anexo D: Teste do Gás Inerte nas Esterificações – Registos de temperatura em função do tempo

*Tabela 26 - Variação da temperatura em função do tempo nas Esterificações de 4 horas, no Teste de Gás Inerte.*

Esterificação 1		Esterificação 2		Esterificação 3		Esterificação 4	
Minutos	Temp. (°C)						
0	18	0	20	0	22	0	21
30	170	25	136	15	34	25	58
40	192	30	165	30	108	30	112
45	207	35	180	35	120	35	170
50	218	40	193	40	170	40	181
54	204	45	205	45	175	45	198
60	230	50	218	50	190	55	218
75	245	55	198	55	203	60	200
97	256	60	209	60	213	70	226
115	266	65	217	65	218	80	235
125	267	70	223	70	198	90	241
135	270	85	242	80	214	100	250
150	271	90	245	90	225	110	256
160	270	95	249	100	234	120	260
170	269	100	251	115	243	135	261
180	266	105	254	125	250	145	261
190	270	115	254	150	255	160	260
200	275	120	255	165	256	165	265
210	275	125	256	185	261	180	272
225	272	130	258	205	266	195	268
335	272	135	259	245	264	200	270
		150	259	365	260	240	274
		160	257			260	275
		170	261			280	279
		175	263			305	264
		195	267			340	272
		225	269				
		230	271				
		250	271				
		340	270				

Tabela 27 - Variação da temperatura em função do tempo nas Esterificações de 6 horas, no Teste de Gás Inerte.

Esterificação 5		Esterificação 6		Esterificação 7		Esterificação 8		Esterificação 9		Esterificação 10	
Minutos	Temp. (°C)	Minutos	Temp. (°C)								
0	20	0	21	0	18	0	18	0	20	0	18
10	24	25	52	20	20	20	20	30	133	25	70
25	88	45	197	25	63	50	200	45	183	35	145
35	180	50	209	30	134	60	218	55	216	45	167
40	197	55	218	45	185	65	190	60	218	60	200
45	210	60	192	55	208	70	208	65	197	80	218
50	218	65	211	60	218	80	221	70	213	85	191
55	188	75	224	65	195	90	228	80	227	100	213
65	220	80	230	70	209	95	233	95	246	115	225
70	228	90	238	75	217	100	238	100	250	120	230
85	239	95	242	90	235	105	241	115	264	130	243
95	244	100	245	100	241	110	244	125	267	140	248
100	247	110	250	105	245	120	250	130	267	145	250
105	250	125	251	115	250	135	253	150	268	155	254
115	255	135	251	130	254	140	248	160	264	170	260
120	258	140	252	140	255	150	245	170	270	180	257
130	261	145	252	150	255	160	253	200	275	190	255
140	263	155	253	160	255	170	261	205	277	295	255
150	264	165	255	170	256	180	264	215	276	305	259
160	264	175	257	180	257	190	266	240	273	310	262
170	265	185	261	190	259	200	254	250	273	315	266
180	266	195	261	200	260	210	259	265	271	325	272
190	268	205	262	215	258	220	261	280	274	335	273
200	265	220	262	230	256	245	264	300	280	345	273
215	266	235	261	240	260	260	263	315	230	360	275
225	269	250	262	250	262	265	264	320	236	375	273
230	270	260	264	265	259	290	265	330	244	395	272
245	272	275	269	280	259	310	266	345	256	430	266
255	273	285	273	290	260	320	267	350	260	440	266
270	276	295	275	300	262	330	269	365	275	445	268
290	274	315	276	310	259	345	271	380	279	455	270
310	269	325	277	320	257	350	272	395	271	465	271
340	275	330	278	335	256	360	268	410	274	485	275
350	278	340	276	345	261	380	264	420	279	495	276
360	275	355	276	360	265	385	266	435	276	505	276
405	276	365	276	370	267	405	271	455	265		
425	277	385	270	380	270	420	268				
445	271	415	273	400	272	425	265				
455	271	425	269	425	271	445	264				
465	270	440	267	440	267	455	258				
		450	271	450	262	465	260				
		465	275	470	267	480	266				
				475	265						

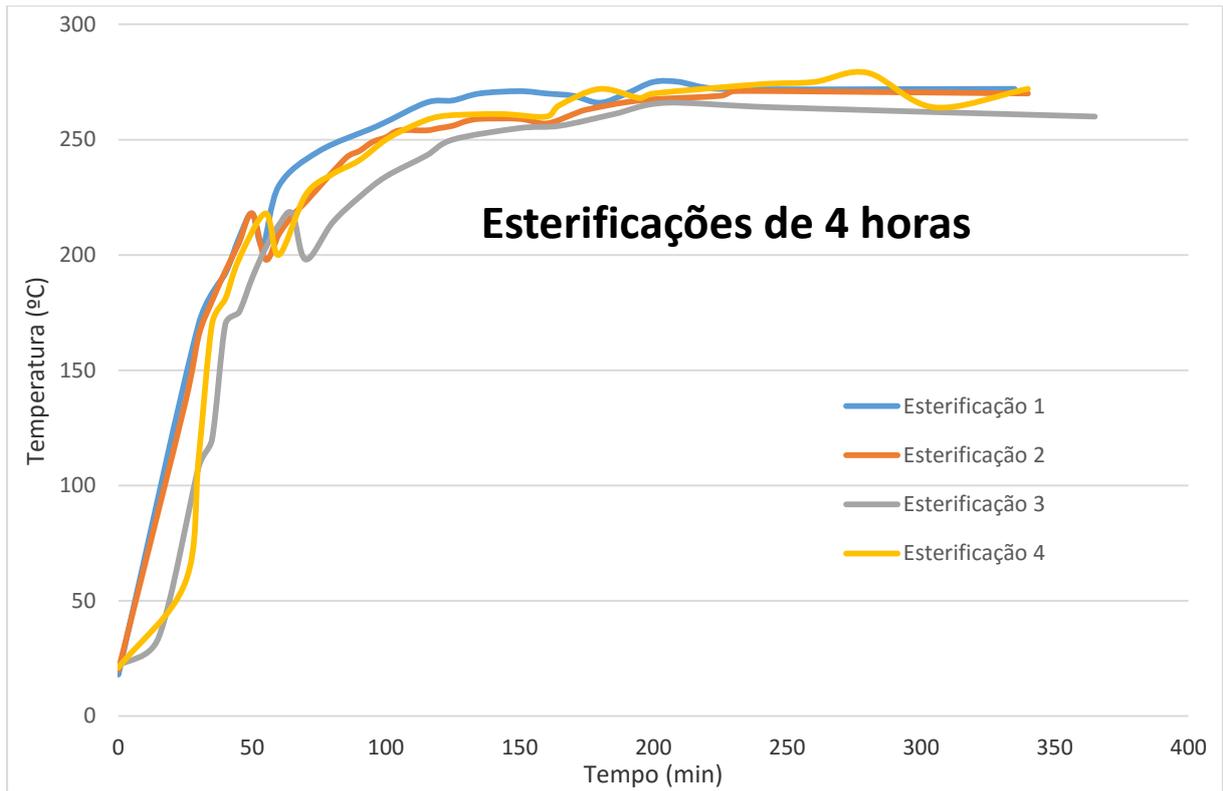


Figura 57 - Representação gráfica da variação da temperatura em função do tempo nas Esterificações de 4 horas, no Teste de Gás Inerte.

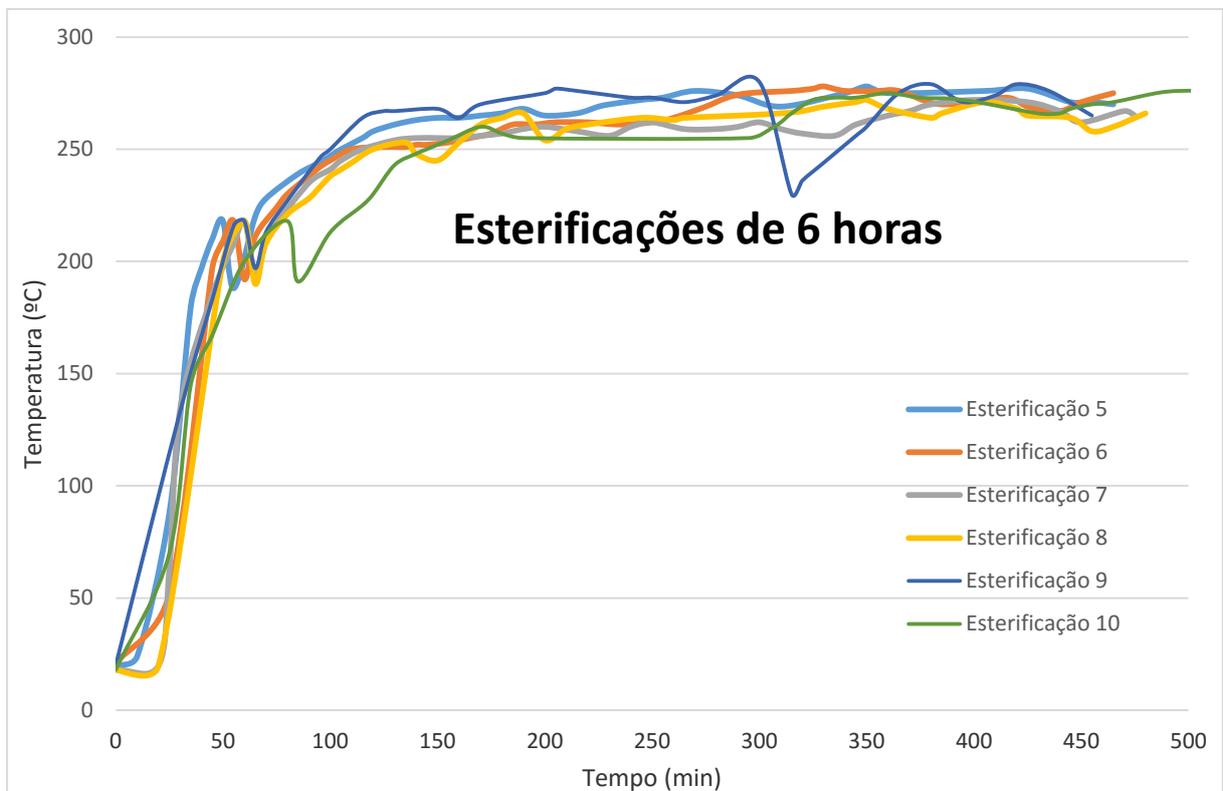


Figura 58 - Representação gráfica da variação da temperatura em função do tempo nas Esterificações de 6 horas, no Teste de Gás Inerte.

## Anexo E: Determinação da Temperatura Média de Esterificação

Pelo Teorema do Valor Médio para Integrais Definidos é possível determinar o valor médio de uma função  $f(x)$ , contínua e definida no intervalo  $[a,b]$ :

$$\frac{1}{b-a} \int_a^b f(x) dx$$

Neste caso, “a” e “b” correspondem ao instante temporal (em minutos) em que se inicia e termina a esterificação, respectivamente. Tendo em conta que o integral designa a área abaixo da função  $f(x)$  (curva de esterificação), o valor deste obtém-se pelo somatório das áreas dos trapézios que constituem a área total abaixo da curva, como se exemplifica no gráfico da Figura 59.

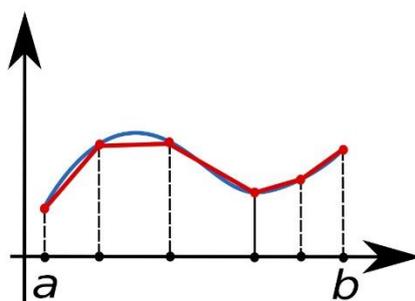


Figura 59 - Estimativa de um integral de uma função definida em  $[a,b]$ , pelo somatório das áreas dos trapézios.

Na Tabela 28 encontra-se o raciocínio de cálculo (exemplificado com os dados da Esterificação 3) adoptado para a determinação da temperatura média de cada uma das 10 esterificações. Exemplificando a determinação das áreas dos trapézios, as Áreas dos Trapézios 1 e 2 obtiveram-se do seguinte modo:

$$A_1 = \frac{y_1 + y_2}{2} \times (x_2 - x_1)$$

$$A_2 = \frac{y_2 + y_3}{2} \times (x_3 - x_2)$$

Tabela 28 - Exemplo de cálculo da Temperatura Média de Esterificação, na Esterificação 3.

Esterificação 3		
Tempo (min) (x)	Temp. Esterificação (°C) (y)	Áreas dos Trapézios
125 (x1)	250 (y1)	6312,5 (A1)
150 (x2)	255 (y2)	3832,5 (A2)
165 (x3)	256 (y3)	5170
185	261	5270
205	266	10600
245	264	31440
365	260	
<b>Área Total abaixo da curva = Integral</b>		<b>62625</b>
<b>Temperatura Média de Esterificação (°C)</b>		<b>260,9</b>

## Anexo F: Fichas Técnicas dos Antioxidantes usados no Teste

-Irganox 1010

-Irganox 245

-Irganox 1425

-Irganox 1726

-Lowinox TBM-6

-Irgafos 168

-Irgafos 126



## ®IRGANOX 1010

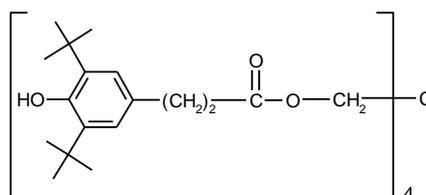
### Phenolic Primary Antioxidant for Processing and Long-Term Thermal Stabilization

**Characterization**    ®IRGANOX 1010 - a sterically hindered phenolic antioxidant - is a highly effective, non discoloring stabilizer for organic substrates such as plastics, synthetic fibers, elastomers, adhesives, waxes, oils and fats. It protects these substrates against thermo-oxidative degradation.

**Chemical Name**    Pentaerythritol Tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate)

**CAS Number**        6683-19-8

**Structure**            ®IRGANOX 1010



**Molecular weight**    1178

**Applications**        ®IRGANOX 1010 can be applied in polyolefins, such as polyethylene, polypropylene, polybutene and olefin copolymers such as ethylene-vinylacetate copolymers. Also, its use is recommended in other polymers such as polyacetals, polyamides and polyurethanes, polyesters, PVC, styrene homo- and copolymers, ABS, elastomers such as butyl rubber (IIR), SBS, SEBS, EPM and EPDM as well as other synthetic rubbers, adhesives, natural and synthetic tackifier resins, and other organic substrates.

**Features/ Benefits**    ®IRGANOX 1010 has good compatibility, high resistance to extraction and low volatility. It is odorless and tasteless.

The product can be used in combination with other additives such as costabilizers (e.g. thioethers, phosphites, phosphonites), light stabilizers and other functional stabilizers. The effectiveness of the blends of ®IRGANOX 1010 with ®IRGAFOS 168 (®IRGANOX B-blends) or with ®IRGAFOS 168 and HP-136 (®IRGANOX HP products) is particularly noteworthy.

<b>Product Forms</b>	Code:	Appearance:
	powder	white, free-flowing powder
	FF (C)	white, free-flowing granules
	DD	white to slightly green pellets

Distributed by

Wi

---

**Guidelines for Use** Already 500 ppm - 1000 ppm of <sup>®</sup>IRGANOX 1010 provide long-term thermal stability to the polymer. Concentrations up to several percent may be used depending on the substrate and the requirements of the end application.  
In polyolefins the concentration levels for <sup>®</sup>IRGANOX 1010 range between 0.05% and 0.4% depending on substrate, processing conditions and long-term thermal stability requirements. The optimum level has to be determined application specific.  
Concentration levels of <sup>®</sup>IRGANOX 1010 in hot melt adhesives range from 0.2% to 1%, in synthetic tackifier resins, <sup>®</sup>IRGANOX 1010 concentration ranges between 0.1% and 0.5%. Extensive performance data of <sup>®</sup>IRGANOX 1010 in various organic polymers and applications are available upon request.

---

**Physical Properties**

Melting Range (°C)	110-125
Flashpoint (°C)	297
Specific Gravity (20°C)	1.15 g/cm <sup>3</sup>
Bulk density	powder: 530 - 630 g/l FF (C): 480 - 570 g/l DD: 450 - 550 g/l
Solubility (20°C)	g/100g solution
Acetone	47
Chloroform	71
Ethanol	1.5
Ethylacetate	47
n-Hexane	0.3
Methanol	0.9
Methylene Chloride	63
Toluene	60
Water	<0.01

---

**Handling & Safety** In accordance with good industrial practice, handle with care and prevent contamination of the environment. Avoid dust formation and ignition sources.  
For more detailed information please refer to the material safety data sheet.

---

**Registration** <sup>®</sup>IRGANOX 1010 is listed on the following inventories:

---

Australia: AICS	Canada: DSL	China: First Import
Europe: EINECS	Japan: MITI	Korea: ECL
Philippines: PICCS	USA: TSCA	

---

<sup>®</sup>IRGANOX 1010 is approved in many countries for use in food contact applications. For detailed information refer to our Positive List or contact your local sales office.

**IMPORTANT:** The following supercedes Buyer's documents. **SELLER MAKES NO REPRESENTATION OR WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE.** No statements herein are to be construed as inducements to infringe any relevant patent. Under no circumstances shall Seller be liable for incidental, consequential or indirect damages for alleged negligence, breach of warranty, strict liability, tort or contract arising in connection with the product(s). Buyer's sole remedy and Seller's sole liability for any claims shall be Buyer's purchase price. Data and results are based on controlled or lab work and must be confirmed by Buyer by testing for its intended conditions of use. The product(s) has not been tested for, and is therefore not recommended for, uses for which prolonged contact with mucous membranes, abraded skin, or blood is intended; or for uses for which implantation within the human body is intended.



**Physical Properties**

Melting range	76–79 °C
Flashpoint	> 150 °C
Vapor pressure (20 °C)	4 E-8 Pa
Density (20 °C)	1.14 g/ml

**Solubility (20 °C)**

	<b>g/100 g solution</b>
Acetone	> 50
Benzene	18
Chloroform	> 40
Ethyl acetate	37
n-Hexane	< 0.1
Ethanol	10
Methanol	12
Methylene chloride	> 40
Toluene	6
Styrene	6
Polyetherol	~ 3
Water	< 0.01

**Volatility (TGA, air at 20 K/min)**

Temperature at 1 % weight loss	280 °C
Temperature at 10 % weight loss	330 °C

**Health & Safety**

Irganox 245 exhibits a very low order of oral toxicity and does not present any abnormal problems in its handling or general use.

Detailed information on handling and any precautions to be observed in the use of the product(s) described in this leaflet can be found in our relevant health and safety information sheet.

**Note**

The descriptions, designs, data and information contained herein are presented in good faith, and are based on BASF's current knowledge and experience. They are provided for guidance only, and do not constitute the agreed contractual quality of the product or a part of BASF's terms and conditions of sale. Because many factors may affect processing or application/use of the product, BASF recommends that the reader carry out its own investigations and tests to determine the suitability of a product for its particular purpose prior to use. It is the responsibility of the recipient of product to ensure that any proprietary rights and existing laws and legislation are observed. No warranties of any kind, either expressed or implied, including, but not limited to, warranties of merchantability or fitness for a particular purpose, are made regarding products described or designs, data or information set forth herein, or that the products, descriptions, designs, data or information may be used without infringing the intellectual property rights of others. Any descriptions, designs, data and information given in this publication may change without prior information. The descriptions, designs, data and information furnished by BASF hereunder are given gratis and BASF assumes no obligation or liability for the descriptions, designs, data or information given or results obtained, all such being given and accepted at the reader's risk.

September 2010

# Formulation Additives

## Technical Data Sheet

# Irganox<sup>®</sup> 1425



Irganox<sup>®</sup> 1425 is a high molecular weight stabilizer, (trans)-esterification catalyst and property modifier all in one. It is odorless, light stable with excellent color retention. It is highly compatible with polyesters and very resistant to extraction. Suitable for food grade PET applications favorably modifying the properties of PET with respect to color, acetaldehyde (AA) and cyclic oligomer content. Irganox<sup>®</sup> 1425 is also an efficient catalyst and stabilizer for rosin esters and it is an extraction resistant antioxidant for rubber applications, especially based on NBR and ECO.

### Chemical Nature

Calcium phosphonate

### Properties

#### Product specifications

Molecular Weight	g/mol	695
Appearance		white free-flowing powder
Melting point	°C	> 260
Flashpoint	°C	> 150
Density (20 °C)	g/cm <sup>3</sup>	1.21
Vapor pressure (25 °C)	Pa	< 0.01
Solubility (20 °C)		% w/w
Water		< 0.24
Acetone		0.02
Ethanol		< 0.1
Ethyl acetate		0.03
Methylene chloride		0.01
Chloroform		0.01
Toluene		0.5

### Applications

Irganox<sup>®</sup> 1425 is a multifunctional additive designed for the manufacture of polyester resins (fiber, bottle, film, sheet, strapping, industrial yarns, etc.), melt processing of polyesters (fiber spinning, extrusion, injection molding, etc.), synthesis of rosin esters and the stabilization of adhesives, tackifiers and rubber vulcanisates

#### Features/benefits

Irganox<sup>®</sup> 1425 accelerates significantly molecular weight build-up of polyesters during solid-state polycondensation (SSP) and reactive extrusion with chain extenders. It effectively protects polyesters against thermo-oxidative degradation lowering the AA formation, reducing cyclic oligomer content while providing excellent color retention. The use of Irganox<sup>®</sup> 1425 provides a desired color blue shift. High extraction resistance and low volatility make it suitable for the most demanding food packaging applications.

As an esterification catalyst e.g. for rosin esters, Irganox<sup>®</sup> 1425 offers accelerated reaction times and produces a resin with reduced color and low acid number. In addition, it imparts a "carry through" antioxidant effect by offering improved heat stability of the final resin. In rubber applications, Irganox<sup>®</sup> 1425 is an effective antioxidant, resistant to extraction by many liquids, e.g. sour gasoline. It is especially suitable for rubber articles based on NBR and ECO.

## Guidelines for use

Useful addition level of Irganox® 1425

0.01 - 0.10 %    Stabilization and property modification  
0.10 - 0.20 %    SSP acceleration

Irganox® 1425 can be used alone or in combinations with chain extenders.

---

## Safety

### General

The usual safety precautions when handling chemicals must be observed. These include the measures described in Federal, State and Local health and safety regulations, thorough ventilation of the workplace, good skin care and wearing of protective goggles.

### Material Safety Data Sheet

All safety information is provided in the Material Safety Data Sheet for Irganox® 1425.

Irganox® 1425 requires no special safety measures, provided the usual precautions for handling chemicals are observed. Avoid dust formation and ignition sources. For more detailed information please refer to the material safety data sheet.

---

## Important

While the descriptions, designs, data and information contained herein are presented in good faith and believed to be accurate, they are provided for guidance only. Because many factors may affect processing or application/use, BASF recommends that the ready make tests to determine the suitability of a product for a particular purpose prior to use. **NO WARRANTIES OF ANY KIND, EITHER EXPRESSED OR IMPLIED, INCLUDING WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE, ARE MADE REGARDING PRODUCTS DESCRIBED OR DESIGNS, DATA OR INFORMATION SET FORTH, OR THAT THE PRODUCTS, DESIGNS, DATA OR INFORMATION MAY BE USED WITHOUT INFRINGING THE INTELLECTUAL PROPERTY RIGHTS OF OTHERS. IN NO CASE SHALL THE DESCRIPTIONS, INFORMATION, DATA OR DESIGNS PROVIDED BE CONSIDERED A PART OF THE BASF TERMS AND CONDITIONS OF SALE.** Further, the descriptions, designs, data and information furnished by BASF hereunder are given gratis and BASF assumes no obligation or liability for the description, designs, data or information given or results obtained all such being given and accepted at the reader's risk.

*Irganox is a registered trademark of BASF Group.*

BASF Corporation, 2010



BASF Corporation is fully committed to the Responsible Care® initiative in the USA, Canada, and Mexico.

For more information on Responsible Care® goto:

U.S.: [www.basf.us/responsiblecare\\_usa](http://www.basf.us/responsiblecare_usa)

Canada: [www.basf.us/responsiblecare\\_canada](http://www.basf.us/responsiblecare_canada)

México: [www.basf.us/responsiblecare\\_mexico](http://www.basf.us/responsiblecare_mexico)

BASF Corporation  
Dispersions and Pigments  
11501 Steele Creek Road  
Charlotte, North Carolina 28273  
Phone: (800) 251 – 0612  
Email: [edtech\\_info@basf.com](mailto:edtech_info@basf.com)  
[www.basf.com](http://www.basf.com)  
[www.worldaccount.basf.com](http://www.worldaccount.basf.com)  
[www.dispersions-pigments.basf.com](http://www.dispersions-pigments.basf.com)

® = registered Trademark of BASF SE

# Irganox<sup>®</sup> 1726

## Multifunctional Phenolic Antioxidant for Processing and Long-Term Thermal Stabilization of Adhesives, Elastomers and Related Products

### Characterization

Irganox 1726 is a multifunctional phenolic antioxidant suitable for stabilization of organic polymers particularly of adhesives, especially hot melt adhesives (HMA) based on unsaturated polymers such as SBS or SIS as well as solvent born adhesives (SBA) based on elastomers (natural rubber NR, chloroprene rubber CR, SBR, etc) and water born adhesives. Irganox 1726 is also suitable for the stabilization of block-copolymers such as SBS and SIS and for polyurethane products, such as PUR sealants. It effectively protects the substrate against thermo-oxidative degradation. Irganox 1726 is non-staining, non-discoloring, low in volatility, resistant to extraction, and stable to light and heat.

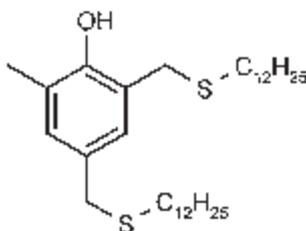
### Chemical name

2,4-Bis(dodecylthiomethyl)-6-methylphenol

### CAS number

110675-26-8

### Chemical formula



### Molecular weight

536.96 g/mol

### Applications

Irganox 1726 is an effective thermo-oxidative stabilizer for adhesives materials especially suitable for hot melt-, solvent- and water born adhesives, for block-copolymers such as SBS and SIS, as well as for PUR products, such as PUR sealants.

### Features/benefits

Irganox 1726 is unique in its ability to provide both processing and long-term heat aging stability used alone, at low levels, and without costabilizers. Where necessary Irganox 1726 can be used with other additives, such as primary and/or secondary antioxidants, carbon center radicals, such as benzofuranones, acrylates and/or Vitamine E, light stabilizers, other functional stabilizers and fillers.

The effectiveness of this product in adhesives, block-copolymers and PUR products makes Irganox 1726 an excellent choice where consolidation of antioxidants is desirable.

<b>Product forms</b>	Irganox 1726	solid (melting range: ca. 28 °C)
<b>Guidelines for use</b>	The normal usage levels for Irganox 1726 range between 0.1 % and 1.0 %. For special applications and, depending on substrate, manufacturing processes, and performance requirements the concentration needed may be higher.	
	Performance data for Irganox 1726 in various substrates and applications are available on request.	

**Physical Properties**

Melting range	ca. 28 °C
Flashpoint	232 °C
Vapor pressure (25 °C)	1.8 E-19 Pa
Density (40 °C)	0.934 g/ml

**Solubility/miscibility (20 °C)****g/100 g solution**

Acetone	> 50
Cyclohexane	> 50
Ethyl acetate	> 50
n-Hexane	> 50
Methanol	1
Toluene	> 50
Water	< 0.1

**Health & Safety**

Irganox 1726 exhibits a very low order of oral toxicity and does not present any abnormal problems in its handling or general use.

Detailed information on handling and any precautions to be observed in the use of the product(s) described in this leaflet can be found in our relevant health and safety information sheet.

**Note**

The descriptions, designs, data and information contained herein are presented in good faith, and are based on BASF's current knowledge and experience. They are provided for guidance only, and do not constitute the agreed contractual quality of the product or a part of BASF's terms and conditions of sale. Because many factors may affect processing or application/use of the product, BASF recommends that the reader carry out its own investigations and tests to determine the suitability of a product for its particular purpose prior to use. It is the responsibility of the recipient of product to ensure that any proprietary rights and existing laws and legislation are observed. No warranties of any kind, either expressed or implied, including, but not limited to, warranties of merchantability or fitness for a particular purpose, are made regarding products described or designs, data or information set forth herein, or that the products, descriptions, designs, data or information may be used without infringing the intellectual property rights of others. Any descriptions, designs, data and information given in this publication may change without prior information. The descriptions, designs, data and information furnished by BASF hereunder are given gratis and BASF assumes no obligation or liability for the descriptions, designs, data or information given or results obtained, all such being given and accepted at the reader's risk.

September 2010

# LOWINOX<sup>®</sup> TBM-6 stabilizer

## Thiophenol Antioxidant

### Description

LOWINOX<sup>®</sup> TBM-6 stabilizer is a non-staining and non-discolouring hindered thiophenol antioxidant with approval for food packaging use in many countries.

### Chemical Name

4,4'-Thiobis(2-t-butyl-5-methylphenol)

### Synonym

2,2'-Methylenebis(6-t-butyl-4-methylphenol) 2,2'-Methylenebis(6-t-butyl-4-methylphenol)

### CAS-Number:

96-69-5

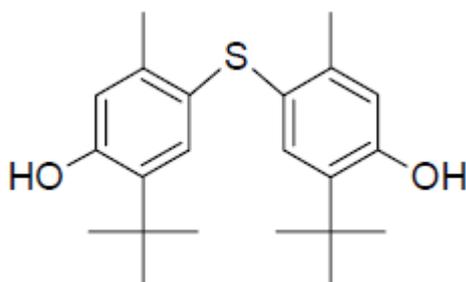
### EINECS-Number:

202-525-2

Also listed on: TSCA, DSL, ENCS, AICS, ECL, SWISS, PICCS, ASIA-PAC

### Formula

#### LOWINOX<sup>®</sup> TBM-6 stabilizer



The information contained herein relates to a specific Addivant<sup>™</sup> product and its use, and is based on information available as of the date hereof. Additional information relating to the product can be obtained from the pertinent Material Safety Data Sheets. Nothing in this Technical Data Sheet shall be construed to modify any of Addivant<sup>™</sup> standard terms and conditions of sale under which the product is sold by Addivant<sup>™</sup>. NOTHING IN THIS TECHNICAL DATA SHEET SHALL BE CONSTRUED TO CONSTITUTE A REPRESENTATION OR WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, REGARDING THE PRODUCT'S CHARACTERISTICS, USE, QUALITY, SAFETY, MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE AND ANY AND ALL SUCH REPRESENTATIONS AND WARRANTIES ARE HEREBY EXPRESSLY DISCLAIMED. Nothing contained herein shall constitute permission or recommendation to practice any intellectual property without the permission of the owner.

Addivant<sup>™</sup> and the Addivant<sup>™</sup> logo are trademarks of Addivant<sup>™</sup> Corporation or one of its subsidiaries.

Copyright © 2013 Addivant<sup>™</sup> Corporation. All rights reserved.

### Typical physical properties of LOWINOX<sup>®</sup> TBM-6 stabilizer

Appearance	White crystalline powder
Molecular weight [g/mol]	358
Particle size distribution d(50)	180-200 microns
Assay	Min. 98%
Melting range [°C]	160.0 - 164.0
Volatiles	0.1% Max
Ash Content	0.05 % Max
Iron Content	5 ppm
Color Apha	Guaranteed 50 Max

### Solubility (g/100g solvent ) @ 20°C

Water	0.08	Diethyl ether	0.5
Acetone	20	Methanol	79
Ethanol	47	Hexane	0.5-1.0

### Thermogravimetric Analysis (10 mg @ 10°C/minutes under N<sub>2</sub>)

Weight Loss [%]	5	10	50
Temperature [°C]	214	227	267

### Applications

**LOWINOX<sup>®</sup> TBM-6 stabilizer** is used as an antioxidant in HDPE and LDPE for tubes, water and gas pipes, connectors, high voltage cables and greenhouse films. **LOWINOX<sup>®</sup> TBM-6 stabilizer** has high resistance to thermo-oxidative degradation and washout, excellent compatibility with peroxides and great synergism with carbon black. **LOWINOX<sup>®</sup> TBM-6 stabilizer** is also used as a polymerisation and processing stabiliser (PP, ABS, PVC, EPDM and polybutadienes), an anti-skinning agent for hot melt adhesives, an anti-scorching agent for polyurethanes during condensation of TDI on polyesters, and a heat stabilizer for lubricants.

### Handling and Storage

The use of proper protective equipment is recommended. Excess exposure to the product should be avoided. Wash thoroughly after handling. Store the product in a cool, dry, well-ventilated area away from incompatible materials. Unless otherwise stated, the shelf life of the product is 5 years when it is properly stored.

**For additional handling and toxicological information consult the Addivant<sup>™</sup> Material Safety Data Sheet.**

The information contained herein relates to a specific Addivant<sup>™</sup> product and its use, and is based on information available as of the date hereof. Additional information relating to the product can be obtained from the pertinent Material Safety Data Sheets. Nothing in this Technical Data Sheet shall be construed to modify any of Addivant<sup>™</sup> standard terms and conditions of sale under which the product is sold by Addivant<sup>™</sup>. **NOTHING IN THIS TECHNICAL DATA SHEET SHALL BE CONSTRUED TO CONSTITUTE A REPRESENTATION OR WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, REGARDING THE PRODUCT'S CHARACTERISTICS, USE, QUALITY, SAFETY, MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE AND ANY AND ALL SUCH REPRESENTATIONS AND WARRANTIES ARE HEREBY EXPRESSLY DISCLAIMED.** Nothing contained herein shall constitute permission or recommendation to practice any intellectual property without the permission of the owner.

Addivant<sup>™</sup> and the Addivant<sup>™</sup> logo are trademarks of Addivant<sup>™</sup> Corporation or one of its subsidiaries.

Copyright © 2013 Addivant<sup>™</sup> Corporation. All rights reserved.



## Ciba<sup>®</sup> IRGAFOS<sup>®</sup> 168

### Hydrolytically Stable Phosphite Processing Stabilizer

<b>Characterization</b>	IRGAFOS 168 is a hydrolytically stable phosphite processing stabilizer. As a secondary antioxidant, IRGAFOS 168 reacts during processing with hydroperoxides formed by autoxidation of polymers preventing process induced degradation and extending the performance of primary antioxidants.	
<b>Chemical name</b>	Tris(2,4-ditert-butylphenyl)phosphite	
<b>CAS number</b>	31570-04-4	
<b>Structure</b>	IRGAFOS 168	
<b>Molecular weight</b>	646.9 g/mol	
<b>Applications</b>	The application range of IRGAFOS 168 -synergistically combined with other Ciba anti-oxidants - comprises polyolefins and olefin-copolymers such as polyethylene (e.g. HDPE, LLDPE), polypropylene, polybutene and ethylene-vinylacetate copolymers as well as polycarbonates and polyamides. The blends can also be used in polyesters, styrene homo- and copolymers, adhesives and natural and synthetic tackifier resins, elastomers such as BR, SEBS, SBS, and other organic substrates. IRGAFOS 168 blends can be used in combination with light stabilizers of the TINUVIN and CHIMASSORB range.	
<b>Features/benefits</b>	<p>IRGAFOS 168 is an organophosphite of low volatility and is particularly resistant to hydrolysis. It protects polymers which are prone to oxidation, during the processing steps (compounding/pelletizing, fabrication and recycling) from molecular weight change (e.g. chain scission/crosslinking) and prevents discoloration.</p> <p>IRGAFOS 168 performs best when combined with other Ciba antioxidants. Blends of IRGAFOS 168 with antioxidants of the IRGANOX range (IRGANOX B-blends) and with Hydroxylamine FS042 are particularly effective. The IRGANOX range antioxidants additionally provide storage stability and give the polymer long term protection against thermo-oxidative degradation.</p> <p>IRGAFOS 168 comprised in phenol free systems with other appropriate Ciba stabilizers addresses specific stabilization requirements.</p>	
<b>Product forms</b>	<i>Code:</i>	IRGAFOS 168
	<i>Appearance:</i>	Powder: white, free-flowing powder FF(C): white free-flowing granules

---

**Guidelines for use** Typically 500 - 2000 ppm of IRGAFOS 168 combined with appropriate levels of other additives are used for the processing stabilization of polymers. The optimum level is application specific. Extensive performance data of IRGAFOS 168 combinations in various organic polymers and applications are available upon request.

---

<b>Physical Properties</b>	<i>Melting Range</i>	183 - 186°C
	<i>Density (25 °C)</i>	1.03 g/cm <sup>3</sup>
	<i>Bulk density</i>	Powder: 480 - 570 g/l FF (C): 480 - 550 g/l
	<b>Solubility (20 °C)</b>	<b>% w/w</b>
	<i>Acetone</i>	1
	<i>Chloroform</i>	36
	<i>Cyclohexane</i>	16
	<i>Ethanol</i>	0.1
	<i>Ethyl acetate</i>	4
	<i>n-Hexane</i>	11
	<i>Methanol</i>	< 0.01
	<i>Methylene chloride</i>	36
	<i>Toluene</i>	30
	<i>Water</i>	< 0.01

---

**Handling & Safety** In accordance with good industrial practice, handle with care and prevent contamination of the environment. Avoid dust formation and ignition sources.  
For more detailed information please refer to the material safety data sheet.

**Registration** IRGAFOS 168 is listed on the following inventories:

Australia	AICS
Canada	DSL
China	IECSC
Europe	EINECS
Japan	ENCS / ISHL
Korea	ECL
New Zealand	TSA
Philippines	PICCS
Switzerland	BUWAL
USA	TSCA

IRGAFOS 168 is approved in many countries for use in food contact applications.

**IMPORTANT:** The following supersedes Buyer's documents. SELLER MAKES NO REPRESENTATION OR WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. No statements herein are to be construed as inducements to infringe any relevant patent. Under no circumstances shall Seller be liable for incidental, consequential or indirect damages for alleged negligence, breach of warranty, strict liability, tort or contract arising in connection with the product(s). Buyer's sole remedy and Seller's sole liability for any claims shall be Buyer's purchase price. Data and results are based on controlled or lab work and must be confirmed by Buyer by testing for the intended conditions of use. The product(s) has (have) not been tested for, and is (are) therefore not recommended for, uses for which prolonged contact with mucous membranes, abraded skin, or blood is intended; or for uses for which implantation within the human body is intended.  
Please note that products may differ from country to country. If you have any queries, kindly contact your local Ciba Inc. representative. Further information at website: <http://www.ciba.com>

# Formulation Additives

## Technical Data Sheet

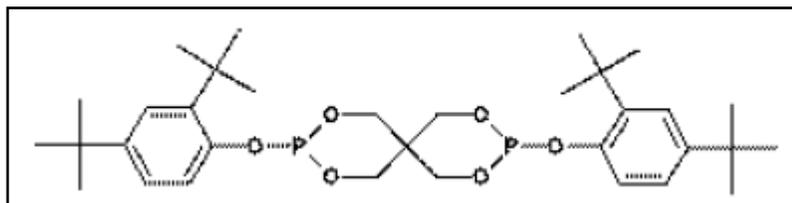
# Irgafos<sup>®</sup> 126



Irgafos<sup>®</sup> 126 is a high performance organo-phosphite processing stabilizer which protects polymers from thermo-oxidative degradation during processing by decomposing hydroperoxides to form non-radical, non-reactive products.

### Chemical Nature

High Performance Organo-phosphite Processing Stabilizer - Bis-(2, 4-di-t-butylphenol) Pentaerythritol Diphosphite



## Properties

### Product specifications

Appearance		white powder
Molecular Weight	g/mol	604
Assay	%	>= 95.0
2, 4-di-t-butylphenol content	%	<= 1.0
Melting point	°C	>= 160
Acid number	mg KOH/g	<= 0.5
Bulk Density	kg/l	0.549
Solubility (25°C)	g/100g solvent	
Acetone	8.5	
Heptane	4.5	
Hexane	4.8	
Methanol	1.9	
THF	35.0	
Toluene	35.7	
Water	Insoluble	

## Applications

### Features

Irgafos<sup>®</sup> 126 provides outstanding processing stability in a variety of applications and substrates, including polyethylene, polypropylene and ethylene-vinylacetate copolymers. Irgafos<sup>®</sup> 126 can also be used in other polymers such as engineering plastics, styrene homo- and copolymers, polyurethanes, elastomers, adhesives and other organic substrates. Irgafos<sup>®</sup> 126 is particularly effective when used in combination with HP-136, a high performance lactone based melt processing stabilizer, and primary antioxidants of the Irganox<sup>®</sup> range.

Irgafos<sup>®</sup> 126 is a high performance solid organo-phosphite which protects polymers from degradation during the processing steps (compounding, pelletizing, and fabrication, recycling).

- Protects polymers from molecular weight changes (e.g. chain scission or crosslinking)
- Prevents polymer discoloration due to degradation
- High performance at low concentration levels
- Synergistic performance when used in combination with HP-136 and primary antioxidants from the Irganox<sup>®</sup> range.
- Can be used in combination with light stabilizers from the Tinuvin<sup>®</sup> and Chimassorb<sup>®</sup> range.

### Guidelines for use

In the recommended applications, the concentration levels for Irgafos<sup>®</sup> 126 range typically between 0.05 % and 0.15 % depending on substrate and processing conditions. The optimum level is application specific. Performance data of Irgafos<sup>®</sup> 126 in various organic polymers and applications is available upon request.

---

## Safety

### General

The usual safety precautions when handling chemicals must be observed. These include the measures described in Federal, State and Local health and safety regulations, thorough ventilation of the workplace, good skin care and wearing of protective goggles.

### Material Safety Data Sheet

All safety information is provided in the Material Safety Data Sheet for Irgafos<sup>®</sup> 126.

### Industrial Hygiene

Irgafos<sup>®</sup> 126 does not exert any harmful effects provided it is used for the purpose for which it is intended and processed in accordance with current industrial practice. Irgafos<sup>®</sup> 126 may contain technically unavoidable traces of volatile organic compounds. Observe appropriate workplace exposure limits when indicated in the Material Safety Data Sheet. Irgafos<sup>®</sup> 126 may irritate the skin and mucous membranes on prolonged contact with the product.

### Labeling

Irgafos<sup>®</sup> 126 is not classified as a hazardous product under DOT or OSHA regulations or as a controlled product under WHMIS (Canada) regulations. It does not contain any hazardous components at levels which have implications for labeling under these regulations

---

## Important

While the descriptions, designs, data and information contained herein are presented in good faith and believed to be accurate, they are provided for guidance only. Because many factors may affect processing or application/use, BASF recommends that the reader make tests to determine the suitability of a product for a particular purpose prior to use. **NO WARRANTIES OF ANY KIND, EITHER EXPRESSED OR IMPLIED, INCLUDING WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE, ARE MADE REGARDING PRODUCTS DESCRIBED OR DESIGNS, DATA OR INFORMATION SET FORTH, OR THAT THE PRODUCTS, DESIGNS, DATA OR INFORMATION MAY BE USED WITHOUT INFRINGING THE INTELLECTUAL PROPERTY RIGHTS OF OTHERS. IN NO CASE SHALL THE DESCRIPTIONS, INFORMATION, DATA OR DESIGNS PROVIDED BE CONSIDERED A PART OF THE BASF TERMS AND CONDITIONS OF SALE.** Further, the descriptions, designs, data and information furnished by BASF hereunder are given gratis and BASF assumes no obligation or liability for the description, designs, data or information given or results obtained all such being given and accepted at the reader's risk .

*Irgafos is a registered trademark of BASF Group.*

BASF Corporation, 2010



BASF Corporation is fully committed to the Responsible Care<sup>®</sup> initiative in the USA, Canada, and Mexico.

For more information on Responsible Care<sup>®</sup> goto:

U.S.: [www.basf.us/responsiblecare\\_usa](http://www.basf.us/responsiblecare_usa)

Canada: [www.basf.us/responsiblecare\\_canada](http://www.basf.us/responsiblecare_canada)

México: [www.basf.us/responsiblecare\\_mexico](http://www.basf.us/responsiblecare_mexico)

BASF Corporation  
Dispersions and Pigments  
11501 Steele Creek Road  
Charlotte, North Carolina 28273  
Phone: (800) 251 – 0612  
Email: [edtech\\_info@basf.com](mailto:edtech_info@basf.com)  
[www.basf.com](http://www.basf.com)  
[www.worldaccount.basf.com](http://www.worldaccount.basf.com)  
[www.dispersions-pigments.basf.com](http://www.dispersions-pigments.basf.com)