

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**RESINAS ALQUÍDICAS BASE ÁGUA EMULSIONADAS POR
INVERSÃO DE FASE.**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO PROFISSIONAL

Daniela Hartmann

Orientador: Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold

Porto Alegre, Outubro de 2011.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DANIELA HARTMANN

**RESINAS ALQUÍDICAS BASE ÁGUA EMULSIONADAS POR
INVERSÃO DE FASE.**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold
Orientador

Porto Alegre, Outubro de 2011.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais estão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre Abril/2006 e Outubro/2011, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e na PPG Industrial do Brasil Tintas e Vernizes Ltda., sob orientação do Professor Doutor Cesar Liberato Petzhold. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Professor Dr. Carlos Arthur Ferreira
Membro da Banca

Professora Dra. Nádyá Pesce da Silveira
Membro da Banca

Professora Dra. Sônia Marly Nachtigal
Membro da Banca

Professor Dr. Cesar Liberato Petzhold
Orientador

Daniela Hartmann
Autora

*Dedico essa dissertação
a minha mãe Ivany e
ao meu esposo Eduardo.*

AGRADECIMENTOS

Aos professores que se empenharam e trabalharam na criação do Mestrado Profissional no Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química, proporcionando a formação de profissionais da indústria e o desenvolvimento de trabalhos de cooperação entre Universidade e Empresas.

Ao professor Cesar Liberato Petzhold, meu orientador, pela compreensão, dedicação, apoio e constante disponibilidade durante o desenvolvimento deste estudo.

A professora Nádyá Pesce da Silveira e sua equipe, pelo meu treinamento e pelo apoio na realização das análises de tamanho de partícula por espalhamento de luz.

Aos amigos Cenira Verona e César Augusto Rodrigues pelo incentivo e viabilização das análises de tamanho de partícula e estabilidade acelerada no laboratório de Polímeros da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Agradecimento especial a Renata pelo importante apoio na realização destas análises.

A equipe do Laboratório de Resinas da PPG Industrial do Brasil Tintas e Vernizes Ltda., profissionais dedicados que trabalharam comigo na organização, preparação e caracterização das experiências. Ao empenho, dedicação e valiosa colaboração dos colegas Nicolaz, Priscila e Patrícia.

As amigas e colegas de trabalho Nair Oliveira e Claudia Ferrari pelo constante incentivo e pelo significativo suporte técnico nas tantas discussões que tivemos durante a realização deste trabalho.

A minha mãe, exemplo de dedicação, que sempre me apoiou nos meus estudos, pela confiança e carinho.

Aos meus grandes e fiéis amigos, familiares e meu amor que me incentivaram, apoiaram e torceram pela conclusão de mais esta etapa na minha formação.

A todos os colegas e funcionários da UFRGS, PUC e PPG que de alguma forma colaboraram para a realização deste projeto. Em especial a PPG pela confiança depositada no meu trabalho e pelo apoio financeiro.

ÍNDICE

ÍNDICE	vi
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE ABREVIATURAS	xii
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 RESINAS ALQUÍDICAS	5
3.1.1 Tipos de resinas alquídicas	5
3.1.2 Matérias-primas	6
3.1.2.1 Óleos e ácidos graxos	6
3.1.2.2 Polióis	9
3.1.2.3 Poliácidos	10
3.1.2.4 Modificantes	12
3.1.3 Síntese de resinas alquídicas	13
3.1.3.1 Reação de alcoólise	13
3.1.3.2 Reação de acidólise	15
3.1.3.3 Reações de esterificação	16
3.1.3.4 Processo de fabricação	19
3.2 EMULSIFICAÇÃO DE RESINAS ALQUÍDICAS	20
3.2.1 Processos de emulsificação	21
3.2.1.1 Técnica de emulsificação direta	22
3.2.1.2 Técnica de emulsificação de inversão de fase	22
3.2.2 Emulsionantes	25
3.2.2.1 Tipos de emulsionantes	26
3.2.2.2 Mecanismos de estabilização	27
3.2.2.2.1 Repulsão eletrostática	28
3.2.2.2.2 Repulsão estérea	28

3.2.2.2.3	Combinação eletroestérea	29
3.2.3	Estabilidade das emulsões	30
4.	PARTE EXPERIMENTAL	33
4.1	SÍNTESE DO POLÍMERO ALQUÍDICO	33
4.1.1	Etapa de alcoólise	33
4.1.2	Etapa de esterificação	33
4.2	NEUTRALIZAÇÃO DO POLÍMERO ALQUÍDICO	33
4.2.1	Neutralização com hidróxido de potássio	33
4.2.2	Neutralização pelo avanço da etapa de esterificação	34
4.3	EMULSIFICAÇÃO DA RESINA ALQUÍDICA EM ÁGUA	34
4.3.1	Design de experimentos	34
4.3.1.1	Preparação das experiências	35
4.3.1.2	Reprodução das experiências	36
4.3.2	Emulsificação do polímero alquídico com baixo índice de acidez	37
4.3.3	Segundo design de experimentos	37
4.3.3.1	Preparação das experiências	38
5.	CARACTERIZAÇÃO	40
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO POLÍMERO ALQUÍDICO	40
5.1.1	Viscosidade Gardner	40
5.1.2	Cor Gardner	41
5.1.3	Índice de acidez	41
5.1.4	Massa molecular (GPC)	42
5.1.5	Índice de hidroxila	43
5.2	CARACTERIZAÇÃO DAS EMULSÕES	44
5.2.1	Aspecto	44
5.2.2	Teor de não-voláteis	44
5.2.3	Viscosidade Brookfield	45
5.2.4	pH	45
5.2.5	Estabilidade natural	45
5.2.6	Estabilidade acelerada (Centrífuga Analítica)	46
5.2.6.1	Equipamento	46
5.2.6.2	Princípio	46
5.2.6.3	Preparação das amostras	49

5.2.7 Tamanho de partícula (Centrífuga Analítica)	49
5.2.7.1 Equipamento	49
5.2.7.2 Princípio	49
5.2.7.3 Preparação das amostras	50
5.2.8 Tamanho de partícula (DLS)	51
5.2.8.1 Equipamento	51
5.2.8.2 Princípio	51
5.2.8.3 Preparação das amostras	53
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
6.1 SÍNTESE E NEUTRALIZAÇÃO DO POLÍMERO ALQUÍDICO	54
6.2 DESIGN DE EXPERIMENTOS	56
6.2.1 Estabilidade natural e acelerada	64
6.2.2 Tamanho de partícula	66
6.3 SEGUNDO DESIGN DE EXPERIMENTOS	73
6.3.1 Estabilidade natural	75
6.3.2 Tamanho de partícula	76
6.4 PROCESSO DE PREPARAÇÃO PRIMEIRO <i>VERSUS</i> SEGUNDO DESIGN	81
7. CONCLUSÕES	84
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Comprimento em óleo de resinas alquídicas e seu efeito nas propriedades	6
Tabela II. Classificação dos principais óleos utilizados em resinas alquídicas	7
Tabela III. Principais poliálcoois utilizados em resinas alquídicas	10
Tabela IV. Principais monoácidos, poliácidos e anidridos utilizados em resinas alquídicas	11
Tabela V. Principais modificações em resinas alquídicas	12
Tabela VI. Emulsionantes utilizados na emulsificação de resinas alquídicas	26
Tabela VII. Design de experimentos fatorial completo 2^3	35
Tabela VIII. Experiências do design reproduzidas	36
Tabela IX. Segundo design de experimentos fatorial completo 2^3	37
Tabela X. Valores de ρ para partículas com topologias típicas	53
Tabela XI. Dados relativos aos polímeros alquídicos sintetizados	54
Tabela XII. Variáveis estudadas e respostas das experiências preparadas no design	57
Tabela XIII. Viscosidade, pH e não-voláteis das experiências preparadas no design	62
Tabela XIV. Viscosidade, pH e não-voláteis das experiências reproduzidas	63
Tabela XV. Estabilidade acelerada determinada em centrífuga analítica	66
Tabela XVI. Diâmetro médio e índice de polidispersão das partículas em centrífuga analítica	67
Tabela XVII. Variáveis e respostas das experiências preparadas no segundo design	73
Tabela XVIII. Viscosidade, pH e não-voláteis das experiências preparadas no segundo design e padrão de mercado	74
Tabela XIX. Diâmetro médio e índice de polidispersão das partículas em centrífuga analítica	77
Tabela XX. Caracterização dos experimentos EIA5 e RUN8	82

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de fabricação da resina e processo de emulsificação em água	4
Figura 2. Estrutura química de um óleo vegetal; <i>R1</i> , carboxilato originário do ácido oléico (1 insaturação), <i>R2</i> , carboxilato originário do ácido linoleico (2 insaturações) e <i>R3</i> , carboxilato originário do ácido linolênico (3 insaturações)	8
Figura 3. Efeitos do tipo e teor de óleo em resinas alquídicas	9
Figura 4. Reação de alcoólise de resinas alquídicas	13
Figura 5. Mecanismo de transesterificação alcalina de triglicerídeos, onde B é uma base de Brønsted	14
Figura 6. Reação de acidólise de resinas alquídicas	15
Figura 7. Esquema de preparação de resinas alquídicas via reação de esterificação a partir de monoglicerídeos	17
Figura 8. Esquema de preparação de resinas alquídicas via reação de esterificação a partir de ácidos graxos	18
Figura 9. Esquema de fabricação industrial de resinas alquídicas	20
Figura 10. Representação da evolução do tamanho de partícula e morfologia das gotículas durante o processo de emulsificação por inversão de fase antes e depois do ponto de inversão; (a) baixa concentração de surfactante, (b) alta concentração de surfactante e alto HLB, (c) alta concentração de surfactante e baixo HLB	24
Figura 11. Representação de emulsão múltipla w/O/W	24
Figura 12. Representação da dupla camada elétrica e seus efeitos na repulsão eletrostática	28
Figura 13. Representação do mecanismo de estabilização por repulsão estérea	29
Figura 14. Representação do mecanismo de estabilização por repulsão eletroestérea	30
Figura 15. Modificações em dispersões causadas por diferentes fenômenos de desestabilização	32
Figura 16. Equipamento utilizado na preparação das experiências do design	36
Figura 17. Tipo de agitador empregado no primeiro (a) e segundo (b) design de experimentos	38
Figura 18. Equipamento utilizado na preparação das experiências do segundo design	39
Figura 19. Tubos padrão para determinação da viscosidade Gardner	40
Figura 20. Equipamento para determinação de cor Gardner	41

Figura 21. Avaliação da estabilidade natural das experiências	46
Figura 22. Esquema do perfil de transmissão temporal de uma determinada amostra durante o progresso da separação	47
Figura 23. Geometria básica de um experimento de espalhamento de luz	52
Figura 24. <i>Half Normal plot</i> , 1) aspecto da emulsão e 2) estabilidade após 6 meses	58
Figura 25. Efeito da variável A (% emulsionantes/resina) para as respostas aspecto da emulsão e estabilidade após 6 meses	59
Figura 26. Efeito da variável B (teor de emulsionante não iônico) para as respostas aspecto da emulsão e estabilidade após 6 meses	60
Figura 27. Efeito da variável C (neutralização com solução saturada de KOH) para as respostas aspecto da emulsão e estabilidade após 6 meses	61
Figura 28. Interação das variáveis B (teor de emulsionante não iônico) e C (neutralização com solução saturada de KOH) para as respostas aspecto da emulsão e estabilidade após 6 meses	62
Figura 29. Estabilidade natural das emulsões reproduzidas do design, emulsões preparadas com polímero de baixo índice de acidez e padrões de emulsões de mercado	65
Figura 30. Distribuição do tamanho de partícula obtido em centrífuga analítica LUMiSizer	67
Figura 31. Tamanho de partícula obtido por espalhamento de luz dinâmico	71
Figura 32. Estabilidade natural das emulsões preparadas no segundo design e padrão de mercado por um período de 6 meses	75
Figura 33. Distribuição do tamanho de partícula obtido em uma centrífuga analítica LUMiSizer para os experimentos do segundo design e padrão de mercado	78
Figura 34. Distribuição do tamanho de partícula das emulsões EIA5 (primeiro processo de preparação) e RUN8 (segundo processo de preparação)	82
Figura 35. Estabilidade natural das emulsões EIA5 (primeiro processo de preparação) e RUN8 (segundo processo de preparação) por um período de 6 meses	83

LISTA DE ABREVIATURAS

A_2 : segundo coeficiente virial
D: coeficiente de difusão
DLS: espalhamento de luz dinâmico
EIP: ponto de inversão da emulsão
GPC: cromatografia por permeação em gel
HLB: balanço hidrofílico/lipofílico
IV: infravermelho
LS: espalhamento de luz
 M_w : massa molecular ponderal média
NIR: infravermelho próximo
O/W: emulsão óleo em água
o/W/O: emulsão múltipla óleo em água em óleo
PENTA: pentaeritritol
q: vetor de espalhamento
R: relação equivalentes polióis/poliácidos
 R_g : raio de giro
 R_h : raio hidrodinâmico
SLS: espalhamento de luz estático
TDI: tolueno diisocianato
TMP: trimetilolpropano
VOC: composto orgânico volátil
W/O: emulsão água em óleo
w/O/W: emulsão múltipla água em óleo em água
 θ : ângulo de espalhamento

RESUMO

Este trabalho relata o uso da técnica de emulsificação de inversão de fase na preparação de resinas alquídicas base água, eliminando o uso de solventes orgânicos na diluição deste tipo de polímero utilizado amplamente na fabricação de tintas.

Primeiramente foram sintetizados os polímeros alquídicos a partir da reação de alcoólise de óleos vegetais e polióis na presença de catalisadores e posterior esterificação, reação de condensação de polióis e poliácidos com formação de água como subproduto.

Dentre os testes realizados de caracterização dos polímeros, foram determinadas a massa molecular por cromatografia de permeação em gel-GPC, teor de hidroxilas e índice de acidez.

A partir dos polímeros foram preparadas emulsões pelo método de emulsificação de inversão de fase. Neste processo, a emulsão água em óleo (W/O) inverte em uma emulsão óleo em água (O/W) após a formação de emulsões múltiplas (w/O/W).

Utilizando a técnica estatística de análise de variância ANOVA, foi preparado um fatorial completo 2^3 com ponto central e duplicatas para avaliação da melhor condição de emulsificação do polímero alquídico. As variáveis estudadas foram: teor de emulsionantes, relação entre emulsionante não iônico e aniônico e neutralização ou não da resina. Um segundo design foi preparado, empregando novo processo de emulsificação, para otimização das variáveis inicialmente estudadas.

As emulsões foram caracterizadas quanto ao tamanho de partícula por espalhamento de luz e em centrífuga analítica. Foi investigado o comportamento ao longo do tempo através da determinação da estabilidade natural, por um período de 6 meses e, correlacionado com a estabilidade acelerada determinada em centrífuga analítica.

A obtenção de uma resina alquídica longa em óleo base água estável através da substituição da etapa de diluição em solvente orgânico, processo tradicionalmente empregado na indústria de tintas, pelo processo de emulsificação em água é de grande interesse no desenvolvimento de novos produtos e tecnologias. A eliminação da etapa de redução da viscosidade da resina com grande quantidade de solvente orgânico atende a legislação mais restrita quanto à utilização dos compostos orgânicos voláteis, praticamente eliminando a presença destes compostos no produto.

ABSTRACT

This work reports the use of emulsion phase inversion technique to prepare water-based alkyd resins, eliminating the use of organic solvents for dilution of this type of polymer, largely used in paint manufacture.

First, alkyd polymers were synthesized by alcoholysis of vegetable oils and polyols in the presence of catalysts and subsequent esterification, condensation reaction of polyol and polyacid forming water as a byproduct.

Among the various tests for polymers characterization, molecular weight by gel permeation chromatography-GPC, hydroxyl content and acid number were measured.

Emulsions were prepared from polymers by the phase inversion method. In this process, water-in-oil emulsion (W/O) invert to an oil-in-water (O/W) after multiple water-in-oil-in-water emulsion formation (w/O/W).

ANOVA statistical technique was used to prepare a 2^3 full factorial with center point and duplicates to evaluate the best emulsification condition of alkyd polymer. The variables studied were: the emulsifier content, ratio of nonionic and anionic emulsifier and neutralization of the resin or not. A second design was prepared employing a new emulsification process to optimize the variables initially studied.

The emulsions particle sizes were measured by light scattering and analytical centrifugation. We investigated the behavior over time through natural stability, for a period of 6 months, and correlated with the accelerated stability measured by analytical centrifugation.

The stable long oil alkyd water-based resin obtained by replacing the step of dilution in organic solvent, process traditionally used in coatings industries, by the process of emulsification in water has an important role at the development of new products and technologies. Eliminating the step of decreasing resin viscosity with a large amount of organic solvent meets the more restrictive legislation on the use of volatile organic compounds, avoiding the presence of these compounds at the product.

1. INTRODUÇÃO

A partir do início do século XX ocorreu um grande desenvolvimento tecnológico na área de tintas e afins, a qual constitui uma importante aplicação dos polímeros. A diversidade de materiais poliméricos empregados neste segmento da indústria química é bastante ampla, estando entre os mais importantes, resinas alquídicas, poliésteres, epóxis, acrílicas, vinílicas, melamínicas, uréicas e poliuretânicas.

Dentro desta diversidade, as resinas alquídicas base solvente são o tipo mais antigo de polímero produzido em escala industrial, sendo utilizadas em vários tipos de acabamentos para diferentes aplicações. Destacam-se pelo excelente balanço custo/desempenho, pelo alto brilho dos acabamentos e pela utilização de ampla gama de recursos renováveis ¹.

As resinas alquídicas são um importante componente nos revestimentos de superfícies. São amplamente utilizadas na indústria de tintas e tornaram-se matérias-primas indispensáveis na produção de acabamentos industriais e arquitetônicos. Contribuem para propriedades como flexibilidade, durabilidade, adesão e brilho dos revestimentos ². Resinas alquídicas são de grande interesse pelo baixo custo quando comparadas aos principais materiais para revestimentos e por apresentarem grande facilidade de aplicação, exibindo muito poucos defeitos de filme ³.

Apesar da grande pressão para a utilização de resinas de tecnologias mais modernas, como látices acrílicos e dispersões poliuretânicas, até hoje, mais da metade da produção global de resinas para tintas consiste de resinas alquídicas. No entanto, a legislação Européia que limita o uso de compostos orgânicos voláteis em tintas decorativas e automotivas publicada em Abril de 2004, exerce um grande efeito no uso deste tipo de resina no futuro. A diretiva define níveis máximos de solventes com ponto de ebulição abaixo de 250°C. Os Estados Unidos também estabelecem limites para vários tipos de tintas, e o Canadá segue as mesmas regulamentações dos Estados Unidos. Estas resinas são tipicamente fornecidas em solução em solvente orgânico, contendo assim mais de 40% de hidrocarboneto alifático volátil.

Por todas as razões apresentadas, há um grande interesse em viabilizar a utilização de resinas alquídicas com baixo ou zero VOC (Composto Orgânico Volátil) em tintas denominadas amigáveis, sendo o principal desafio diminuir o *gap* de *performance* entre alquídicas zero VOC e alquídicas base solvente convencionais. O uso de emulsões alquídicas combina vantagens técnicas deste tipo de resina com vantagens econômicas, de saúde,

segurança e meio ambiente das tintas sem solvente ^{1,4}. Destacam-se características como menor odor, redução da inflamabilidade e facilidade de limpeza com água ⁵.

Todas as classes tradicionais de tintas estão correntemente sendo convertidas em sistemas a base de água ⁶. Resinas diluíveis com água para tintas e outros acabamentos em diferentes formas tiveram um desenvolvimento substancial nos últimos anos, principalmente por razões ecológicas. O invento US 7479518 B2, relata o uso de emulsões de resinas alquídicas na preparação de tintas e esmaltes base água, em particular, como *binder* de tintas para substratos de tecido, materiais minerais, metais e madeira ⁷.

Com apelo ambiental, no invento US 6887909 B2, é relatado o estudo de processos para produção de dispersões aquosas de resinas alquídicas utilizando resina poliéster recuperada de material de refugo, como garrafas PET e PET regenerado. Também para preservação do meio ambiente, estudos são feitos no campo de tintas para substituição dos sistemas de pintura base solvente por sistemas base água, com o objetivo de reduzir a emissão de solventes orgânicos na atmosfera ⁸.

Novas áreas de pesquisa estão focadas no estudo de sistemas híbridos de dispersões látex e emulsões alquídicas, acreditando que, com a combinação dos sistemas será possível diminuir a característica negativa de cada um isoladamente. Os sistemas híbridos combinam a rápida secagem e retenção de cor dos látices acrílicos com o alto brilho e boa penetração das resinas alquídicas ⁹.

Durante os últimos anos o interesse pela utilização de tintas alquídicas base água vem aumentando, tanto no segmento arquitetônico quanto no industrial. Apesar da dificuldade de alcançar a mesma *performance* dos sistemas base solvente, são uma alternativa atrativa pelo uso de água em substituição aos solventes orgânicos ¹⁰. Estudos realizados por Rodsrud e Sutcliffe ¹¹ de envelhecimento, absorção de água e penetração mostraram que tintas e *stains* (impregnantes para madeiras) preparados a partir de emulsões alquídicas, caracterizadas como tintas de baixo VOC, apresentaram resultados similares aos tradicionais sistemas alquídicos base solvente.

As resinas alquídicas são usualmente emulsionadas antes da sua incorporação na tinta e este processo tipicamente envolve sua emulsificação em água, onde a resina é dispersa na fase aquosa tão uniformemente quanto possível. Para isso, emulsionantes, isolados ou combinados, são comumente empregados. No invento US0144397 A1, bons resultados foram obtidos utilizando combinações de surfactantes não-iônicos e aniônicos para a emulsificação de resinas alquídicas ¹².

O propósito do processo de emulsificação é a formação de um grande número de pequenas partículas, gotículas, com o auxílio de surfactantes e de energia. Em função da grande área interfacial criada durante este processo, emulsões são termodinamicamente instáveis e sujeitas a alterações ao longo do tempo.

Os surfactantes irão, não somente facilitar a redução do tamanho de partícula pela redução da tensão interfacial entre as fases resina e água, mas também dar estabilidade ao longo do tempo e estabilidade mecânica à emulsão. Desde que selecionados surfactantes apropriados e condições de emulsificação adequadas, em relação ao tipo de resina e suas características, a maioria das resinas alquídicas de secagem ao ar podem ser emulsionadas com sucesso pela técnica EIP, técnica de emulsificação por inversão de fase ¹⁰.

Na técnica de emulsificação por inversão de fase, primeiramente o surfactante é misturado à resina e, posteriormente, adicionada água a esta mistura para formar a emulsão água em óleo (resina). A adição de água é continuada até ocorrer inversão para uma emulsão óleo (resina) em água. Se necessário, para evitar a re-inversão e/ou para ajustar o teor de sólidos da emulsão, adiciona-se mais água à fase dispersa conforme acerto desejado ¹².

Outros parâmetros que podem afetar significativamente o diâmetro das partículas são temperatura e taxa de adição da água, velocidade de agitação, design do agitador, material do reator (vidro *versus* aço inoxidável) e rápido resfriamento da emulsão imediatamente após a inversão de fase. Como o mecanismo de inversão de fase não é bem entendido e ocorre muito rapidamente, em milisegundos, é muito importante otimizar cada um dos parâmetros que podem afetar este processo. Sem este entendimento, é muito difícil obter emulsões estáveis e com boa reprodutibilidade no processo de emulsificação ¹³.

2. OBJETIVO

O objetivo principal deste trabalho é obter uma resina alquídica base água através da substituição da etapa de diluição em solvente orgânico, processo tradicionalmente empregado na indústria de tintas, pelo processo de emulsificação em água, conforme esquematizado na figura 1.

Pretende-se ainda estudar o processo de inversão de fase (água em óleo por óleo em água) na preparação de emulsões alquídicas, as principais variáveis deste processo e as propriedades da emulsão formada, principalmente em relação à estabilidade, característica muito importante para o *shelf life*, ou vida de prateleira, período de tempo em que produtos podem ser armazenados estando adequados para venda, uso ou consumo.

Como consequência deste estudo, a formulação será adequada à legislação mais restrita quanto à utilização de compostos orgânicos voláteis, já implementada na Europa e Estados Unidos, onde os compostos orgânicos voláteis são praticamente eliminados da composição.

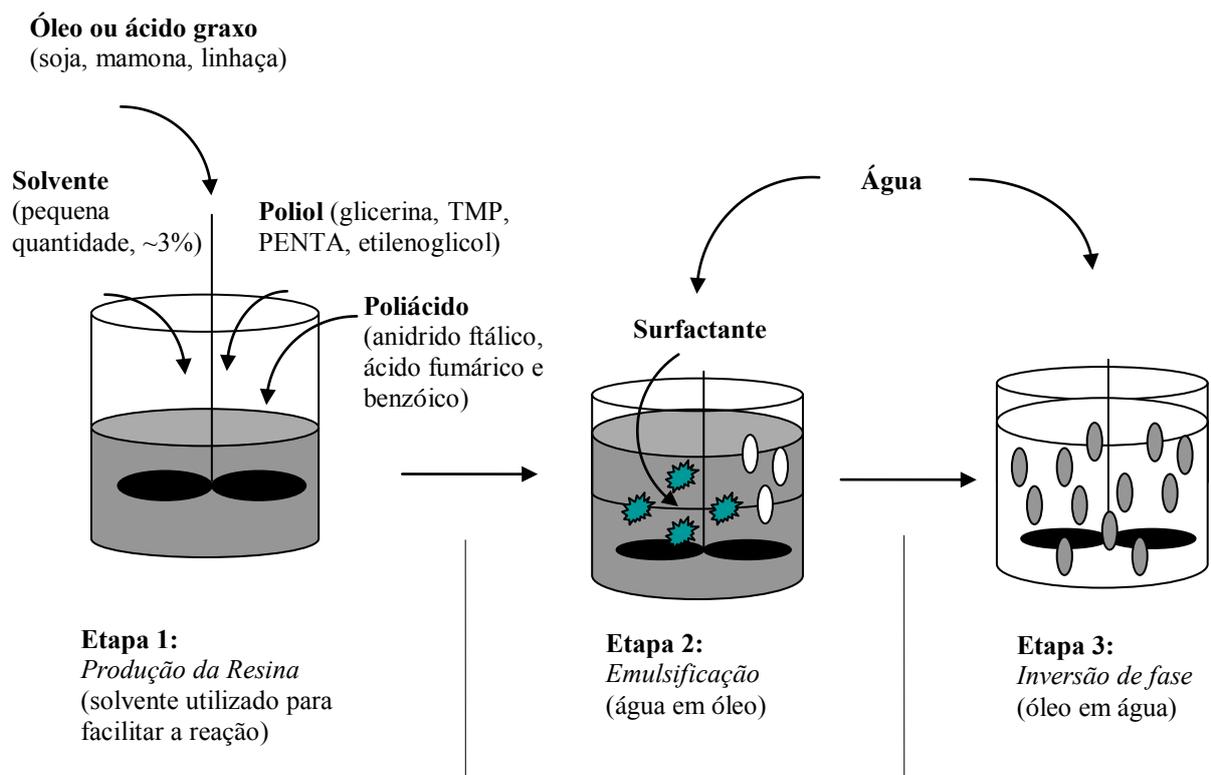


Figura 1. Esquema de fabricação da resina e processo de emulsificação em água

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 RESINAS ALQUÍDICAS

As resinas alquídicas, dentre os diversos tipos de resinas utilizados na área de tintas, detém até os dias de hoje a maior parcela do mercado mundial para tintas não aquosas. São geralmente caracterizadas pelas excelentes propriedades de molhabilidade e adesão, brilho, secagem, nivelamento e excelente compatibilidade com muitos outros tipos de resinas. São polímeros obtidos pela reação de condensação entre polióis, alcoóis polihídricos, e poliácidos, ácidos polibásicos, na presença de um óleo ou ácido graxo. Também são classificadas como poliésteres modificados com óleo ou ácido graxo.

Uma característica muito importante é a versatilidade, pois podem ser desenvolvidas para atender uma ampla gama de propriedades e aplicações, desde acabamentos duros, de alto brilho, rápida secagem e excelente retenção de cor (alquídicas curtas) a acabamentos macios, mais flexíveis, com secagem lenta e brilho um pouco menor (alquídicas longas). Estas propriedades dependem dos intermediários utilizados na preparação das resinas e, principalmente, da proporção das matérias-primas.

3.1.1 Tipos de resinas alquídicas

O tipo e a quantidade de óleo ou ácidos graxos utilizados na preparação das resinas alquídicas determinam a aplicação destes polímeros nos diferentes acabamentos. De acordo com o teor de óleo utilizado na modificação do poliéster, denominado de comprimento em óleo, obtêm-se resinas alquídicas classificadas como curtas, médias ou longas. As resinas alquídicas curtas em óleo (30-45% óleo ou ácidos graxos) são utilizadas na preparação de esmaltes de cura em estufa com resinas amínicas ou esmaltes de secagem rápida ao ar, por exemplo. Já as resinas alquídicas longas em óleo (55-85% óleo ou ácidos graxos), encontram ampla aplicação nos esmaltes sintéticos arquitetônicos de secagem oxidativa.

O comprimento em óleo influencia diretamente na solubilidade destas resinas. Alquídicas com comprimento em óleo entre 30 e 50% são solúveis em hidrocarbonetos aromáticos e, acima disso, são solúveis em hidrocarbonetos alifáticos, sendo o mais comum o aguarrás mineral, uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos com faixa de destilação entre 148 e 216°C.

Tabela I. Comprimento em óleo de resinas alquídicas e seu efeito nas propriedades ¹⁴

Tipo de alquídica	Curta em óleo	Média em óleo	Longa em óleo
% óleo ou ácido graxo	30-45	45-55	55-85
% anidrido ftálico	38-50	30-38	10-30
Tipo de cura	Química ou oxidativa; secagem estufa ou ao ar	Oxidativa; secagem ao ar	Oxidativa; lenta secagem ao ar
Brilho	Alto	Alto	Alto a semi-brilho
Dureza	Alta dureza	Dureza moderada	Dureza moderada a macia
Área de utilização	Automotivo	Automotivo Industrial Arquitetônico	Industrial Arquitetônico
Aplicação	Spray e imersão	Spray, imersão e pincel	Spray, imersão, pincel e rolo

3.1.2 Matérias-primas

As principais classes de matérias-primas empregadas na síntese de resinas alquídicas são óleos ou ácidos graxos, polióis, poliácidos e modificantes, sendo os últimos utilizados para conferir alguma propriedade especial ao polímero.

3.1.2.1 Óleos e ácidos graxos

Os óleos são classificados em três categorias principais: secativos, semi-secativos e não secativos. Na tabela II temos uma classificação dos principais óleos em função do tipo de ácido graxo predominante e da sua secatividade, que é caracterizada pela determinação do índice de iodo. Através desta técnica é possível avaliar a presença de insaturações nas moléculas de ácidos graxos ou óleos, pela adição de iodo nas duplas ligações. Óleos com índice de iodo maior que 150 são classificados como secativos, entre 100 e 150 como semi-secativos e menor que 100 como não secativos.

Tabela II. Classificação dos principais óleos utilizados em resinas alquídicas ¹⁵

Óleo	Ácidos graxos predominantes				Secatividade	
	Tipo	% médio	n° duplas	Fórmula química	Classificação	Índice de iodo (g iodo/g óleo)
Linhaça	Linolênico	51	3	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	Secativo	155-205
	Oléico	22	1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂		
	Linoléico	17	2	C ₁₈ H ₃₂ O ₂		
Tungue	Eleosteárico	80	3 ^{a)}	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	Secativo	160-175
Oiticica	Licânico	78	3 ^{a)}	C ₁₈ H ₂₈ O ₃	Secativo	140-160
Mamona desidratado	Linoléico	82	2	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	Semi-secativo	135-145
Soja	Linoléico	54	2	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	Semi-secativo	120-141
	Oléico	28	1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂		
Girassol	Linoléico	59	2	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	Semi-secativo	125-136
	Oléico	33	1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂		
Mamona cru	Ricínoléico	87	1	C ₁₈ H ₃₄ O ₃	Não secativo	81-91
Coco	Láurico	48	0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	Não secativo	7.5-10.5
	Mirístico	17	0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂		
	Palmítico	9	0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂		

a) ligações conjugadas

Os óleos vegetais, ou triglicerídeos (figura 2), não são compostos puros e são constituídos por uma mistura de glicerídeos. A composição dos glicerídeos em relação aos tipos de ácidos graxos presentes na sua composição é fundamental, pois define sua área de utilização, como alimentos, tintas, sabões, etc. Na prática, o que se leva em consideração é a composição global do óleo, em termos quantitativo e qualitativo dos ácidos graxos presentes nos glicerídeos. Esta composição varia em um mesmo óleo conforme as condições do desenvolvimento da cultura como clima, solo e época da colheita. Mesmo assim, a composição média dos ácidos graxos é característica de um determinado óleo vegetal.

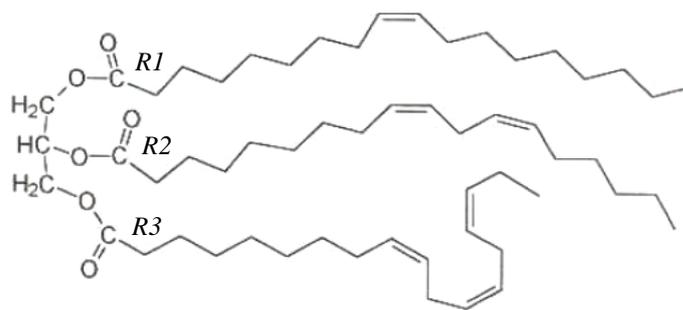


Figura 2. Estrutura química de um óleo vegetal; *R1*, carboxilato originário do ácido oleico (1 insaturação), *R2*, carboxilato originário do ácido linoleico (2 insaturações) e *R3*, carboxilato originário do ácido linolênico (3 insaturações)

A secagem oxidativa de uma tinta depende fundamentalmente do tipo e grau de insaturação dos ácidos graxos presentes na alquídica. Desta maneira, as duplas ligações conjugadas são mais efetivas do que as não conjugadas e um ácido graxo com três duplas ligações é mais eficiente no que se refere à secagem do que um com duas duplas ligações. Já os óleos monoinsaturados e os saturados não podem ser usados em alquídicas de secagem oxidativa porque necessitam períodos de tempo muito longos para secar e, por isso, impraticáveis para este tipo de utilização. Assim, os óleos de tungue, oiticica, linhaça, mamona desidratado, girassol e soja, entre outros, são adequados para alquídicas de secagem oxidativa.

A modificação da resina com substancial quantidade de óleo ou ácido graxo de cadeia longa reduz a funcionalidade da resina, aumentando a flexibilidade e a solubilidade em solventes alifáticos. Além disso, é introduzido no polímero a insaturação dos óleos, que, no caso de óleos secativos, é responsável pela cura oxidativa. Quando utilizados óleos não secativos, como coco ou mamona cru, a resina alquídica é não secativa e encontra aplicação em tintas de cura estufa, devendo ser reticulada com resinas melamínicas ou uréicas para formação de filmes com propriedades satisfatórias. Também são utilizados em tintas dois componentes de secagem a temperatura ambiente, através de reação com poliisocianatos. Neste caso, a contribuição da resina alquídica ao sistema é como um flexibilizante reativo. Em sistemas nitrocelulósicos ou de borracha clorada, alquídicas curtas não secativas são amplamente utilizadas como plastificantes poliméricos não reativos. A utilização de óleos e ácidos graxos apresenta como vantagens relevantes a retenção de cor e brilho e a redução de custo.

Na figura 3 é apresentado um resumo dos efeitos do tipo e teor de óleo nas principais propriedades de uma resina alquídica.

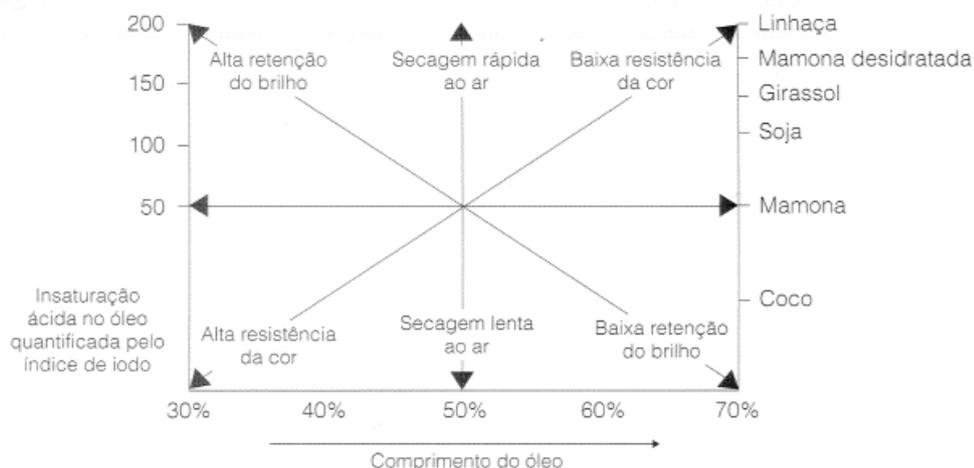


Figura 3. Efeitos do tipo e teor de óleo em resinas alquídicas ¹⁵

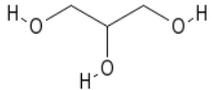
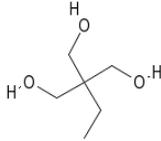
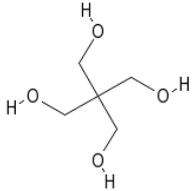
3.1.2.2 Polióis

Os poliálcoois mais usuais na composição de resinas alquídicas são: etilenoglicol, glicerina, pentaeritritol, trimetilolpropano, neopentilglicol, entre outros. É importante observar que a glicerina participa da composição das resinas alquídicas sempre que se parte de triglicerídeos. A tabela III apresenta os principais poliálcoois utilizados na formulação de resinas alquídicas e as respectivas propriedades conferidas ao polímero.

Quando resinas alquídicas obtidas a partir de pentaeritritol são comparadas com as baseadas em glicerina, no mesmo comprimento em óleo, observa-se que a utilização de pentaeritritol confere maior viscosidade, dureza e resistência ao intemperismo, secagem mais rápida, menor flexibilidade e tendência ao amarelecimento, resistência química superior e brilho inicial mais alto com superior retenção do mesmo. Outra vantagem do pentaeritritol frente à glicerina é a possibilidade da obtenção de resinas alquídicas com maior comprimento em óleo, sem prejuízo das suas propriedades, o que geralmente representa uma redução de custo.

O trimetilolpropano e neopentilglicol são utilizados na preparação de resinas alquídicas com excelentes características, sendo estas indicadas para sistemas termocuráveis com resinas melamínicas e uréicas.

Tabela III. Principais poliálcoois utilizados em resinas alquídicas ¹⁴

Álcoois polihídricos	Estrutura	Funcionalidade	Propriedades
Etilenoglicol		2	Flexibilidade
Neopentilglicol		2	Flexibilidade Resistência a álcali
Glicerina		3	Balço dureza/flexibilidade
Trimetilolpropano		3	Balço dureza/flexibilidade Resistência a álcali
Pentaeritritol		4	Dureza Densidade de reticulação

3.1.2.3 Poliacidos

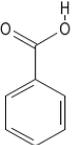
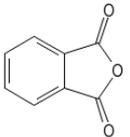
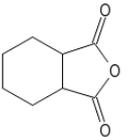
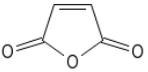
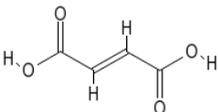
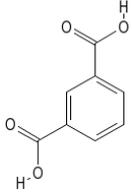
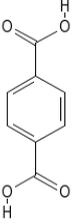
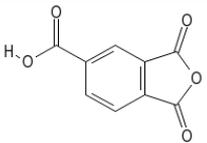
Poliácidos podem ser empregados diretamente na forma de um ácido, como o ácido fumárico, ou indiretamente na forma de um anidrido, como o anidrido maleico e anidrido hexahidroftálico. O poliácido mais empregado na síntese de resinas alquídicas é obtido indiretamente a partir do anidrido ftálico.

O anidrido maleico e o ácido fumárico reagem com insaturações presentes em outros componentes, como ácidos graxos insaturados e breu. O ácido benzóico, monofuncional, é utilizado como terminador de cadeia controlando a funcionalidade e massa molecular do polímero e aumentando sua dureza.

Os ácidos isoftálico e tereftálico apresentam maior utilização em poliésteres para tinta em pó, mas vem adquirindo importância na obtenção de alquídicas para finalidades específicas. Aumentam a dureza do filme e a resistência química, apesar de longos tempos de reação e altas temperaturas serem necessárias devido à baixa solubilidade destes materiais.

O anidrido trimelítico, trifuncional após abertura do anidrido, é particularmente útil na formulação de poliésteres e alquídicas diluíveis em água.

Tabela IV. Principais monoácidos, poliácidos e anidridos utilizados em resinas alquídicas ¹⁴

Ácidos polibásicos	Estrutura	Funcionalidade	Propriedades
Ácido benzóico		1	Terminador de cadeia
Anidrido ftálico		2	Muito utilizado Balanço de propriedades
Anidrido hexahidroftálico		2	Superior ao anidrido ftálico quanto ao amarelecimento ao exterior e resistência a hidrólise
Anidrido maleico		2	Ponto de insaturação para cura, secagem e reatividade
Ácido fumárico		2	Ponto de insaturação para cura, secagem e reatividade
Ácido isoftálico		2	Dureza Resistência química
Ácido tereftálico		2	Dureza Resistência química
Anidrido trimelítico		3	Alquídicas base água

3.1.2.4 Modificantes

As propriedades das resinas alquídicas podem ser melhoradas através da introdução de outras resinas ou monômeros vinílicos e acrílicos na sua estrutura. Os modificantes são introduzidos durante a polimerização da resina alquídica ficando incorporados quimicamente na estrutura polimérica. Além da obtenção de melhores propriedades, a modificação também pode reduzir o custo. As principais modificações realizadas são apresentadas na tabela V ^{14,15}.

Tabela V. Principais modificações em resinas alquídicas ¹⁵

Modificante	Principais características
breu	<i>Vantagens:</i> secagem mais rápida, maior dureza, redução no custo e melhor pintabilidade (facilidade de aplicação) <i>Desvantagens:</i> amarelecimento dos revestimentos, menor resistência ao intemperismo quando usado em excesso
resinas maleicas	<i>Vantagens:</i> secagem mais rápida, maior dureza, redução no custo <i>Desvantagens:</i> amarelecimento dos revestimentos, menor resistência ao intemperismo quando usado em excesso (em menor intensidade que a modificação com breu)
monômeros vinílicos e acrílicos	<i>Vantagens:</i> secagem ao ar muito rápida, superior retenção de brilho e de cor e excelente resistência química <i>Desvantagens:</i> deficiente resistência a solventes nas resinas modificadas com estireno; nas resinas modificadas com metacrilato de metila esta deficiência é tolerável
resinas fenólicas	<i>Vantagens:</i> melhor aderência, maior dureza e excelente resistência química <i>Desvantagens:</i> maior tendência ao amarelecimento, baixa estabilidade e problemas de secagem ao ar
isocianatos	<i>Vantagens:</i> secagem e endurecimento mais rápido, superior resistência química e melhor resistência a abrasão <i>Desvantagens:</i> quando utilizado TDI, tendência a amarelecimento dos revestimentos; os poliisocianatos alifáticos contribuem para uma melhor retenção da cor

3.1.3 Síntese de resinas alquídicas

Um dos mais antigos polímeros preparados a partir de triglicerídeos são as resinas alquídicas, produzidas pela esterificação de álcoois polihídricos com ácidos polibásicos e ácidos graxos ou triglicerídeos (óleos vegetais). A preparação de resinas poliésteres a partir de ácido tartárico e glicerina foi reportada por Berzelius em 1847, apesar do aspecto quebradiço do polímero resultante. Em 1901, Watson e Smith substituíram o ácido tartárico por ácido ftálico, não obtendo ainda uma resina flexível. Em 1914, Kienle utilizou ácidos graxos na preparação do poliéster, obtendo uma resina alquídica com boas propriedades de filme que despertou interesse de muitos químicos acadêmicos e industriais. A primeira resina alquídica comercializada no mercado foi produzida pela *General Electric Company* com o nome “*Glypat*”. A partir destes trabalhos, as resinas alquídicas foram ganhando destaque principalmente por fatores econômicos e pela facilidade de aplicação. Adicionalmente, são polímeros biologicamente degradáveis pelo uso de óleo e glicerina em sua composição ¹⁶.

3.1.3.1 Reação de alcoólise

No processo de alcoólise é feita a transesterificação do óleo vegetal com poliálcoois, como glicerina e pentaeritritol, na presença de catalisadores, conforme ilustrado na figura 4, onde é mostrada a reação entre triglicerídeo (estrutura genérica) com glicerina para obtenção do monoglicerídeo ou monoéster.

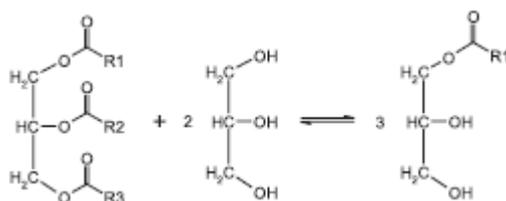


Figura 4. Reação de alcoólise de resinas alquídicas

A etapa de transesterificação é normalmente catalisada por bases de Brønsted, como hidróxido de lítio, óxido de cálcio e carboxilatos de lítio.

Na figura 5 é apresentado o mecanismo amplamente aceito para a transesterificação de triglicerídeos, exemplificado com um mono-álcool em meio alcalino. A espécie ativa é um alcóxido, formado pela reação do álcool com a base, conforme reação (i). No caso dos

catalisadores básicos, os mais utilizados industrialmente, a espécie formada juntamente com o alcóxido é a água, que levará a reações secundárias de hidrólise e saponificação. Conforme a reação (ii), a carbonila de um triglicerídeo sofre um ataque nucleofílico do alcóxido, formando um intermediário tetraédrico que, após rearranjo, gera um éster monofuncional e o ânion. Após desprotonação do ácido conjugado da base formada na reação (i), regenera-se a base de partida e se produz, neste caso um diglicerídeo. Reações similares irão ocorrer com os diglicerídeos formados, produzindo monoglicerídeos que, em processos similares, formam a glicerina.

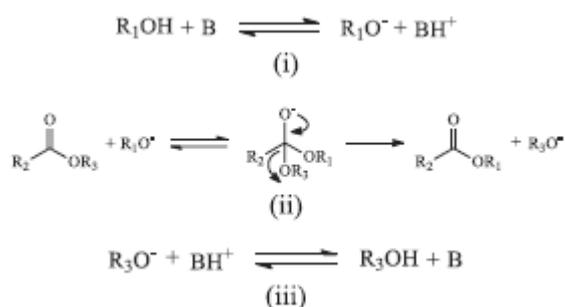


Figura 5. Mecanismo de transesterificação alcalina de triglicerídeos, onde B é uma base de Brønsted ¹⁷

As resinas alquídicas também podem ser obtidas diretamente a partir de ácidos graxos, através de uma poliesterificação dos ácidos graxos com poliácidos, poliálcoois, etc, sem adição de catalisadores. A maioria dos trabalhos de síntese de resinas alquídicas por alcoólise, envolvendo o uso de catalisadores, é de cunho industrial e poucos exemplos de estudos estão disponíveis na literatura científica ¹⁷.

O catalisador tem um importante papel na reação de alcoólise. A reação pode ser catalisada por ácidos e bases, mas é de conhecimento que catalisadores básicos são muito mais eficientes que catalisadores ácidos. A reação de alcoólise catalisada por base é relativamente complexa e uma variedade de bases, como hidróxidos, óxidos e sais metálicos de ácidos fracos, pode ser utilizada para a reação.

Óleos vegetais, com exceção do óleo de mamona, apresentam compatibilidade limitada com alcoóis e ácidos polifuncionais. No entanto, quando convertidos em monoglicerídeos reagem rapidamente com estes reagentes para formação das resinas alquídicas. Esta conversão é regida principalmente pelos polióis e sua solubilidade, tipo e

concentração de catalisadores, temperatura, tipo de óleo e impurezas, como material insaponificável que retarda o processo de alcoólise.

Nas reações estequiométricas de alcoólise, um mol de óleo pode reagir com 0,5, 1 ou 2 mols de etilenoglicol, glicerina e pentaeritritol, levando a composições variadas no equilíbrio de mono-, di-, triglicerídeos e polioli em temperaturas entre 200 e 250°C. Nesta estequiometria, a reação de alcoólise é bastante lenta, mesmo a temperaturas superiores a 250°C. Quando empregado um excesso superior a 25% sobre a quantidade estequiométrica de polióis, o rendimento da reação de alcoólise aumenta. No entanto, os melhores resultados de alcoólise com glicerina são obtidos com uma relação molar de 2-5 e com pentaeritritol de, pelo menos, 2 mols de polioli ¹⁸.

3.1.3.2 Reação de acidólise

Neste método, o triglicerídeo é reagido com um poliácido para formação de ácido graxo e um semi-éster do poliácido empregado, muito mais solúvel que o respectivo ácido. Os dois monoácidos formados irão participar da reação de poliesterificação.

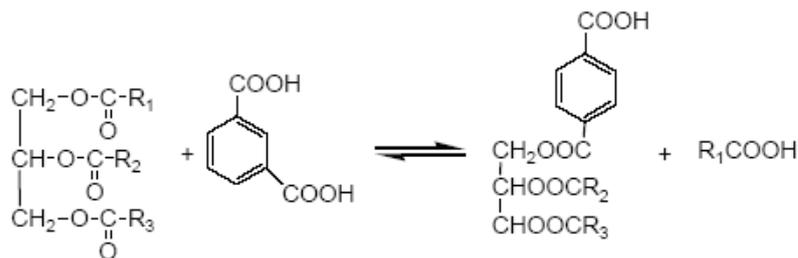


Figura 6. Reação de acidólise de resinas alquídicas ¹⁹

Temperaturas acima de 260°C são necessárias para a acidólise e catalisadores a base de estanho podem ser utilizados para aumentar a taxa da reação. Mesmo assim, o método de acidólise requer tempos de reação mais longos que o método de alcoólise. Em função da alta temperatura empregada e do longo tempo de processo, há maior risco de escurecimento da resina e de polimerização do óleo quando comparado ao método de alcoólise.

A acidólise é utilizada somente quando existem problemas associados com a solubilidade ou reatividade dos ácidos dicarboxílicos envolvidos, problemas estes que são

superados pela pré reação com o óleo vegetal ¹⁹. Seu uso é restrito a ácidos que não sublimam e que são insolúveis no monoglicerídeo até que parte considerável da reação de esterificação tenha ocorrido. Exemplos destes ácidos são o ácido isoftálico e ácido tereftálico ²⁰.

3.1.3.3 Reações de esterificação

Conforme mencionado anteriormente, as resinas alquídicas são produtos formados a partir da reação de ácidos polibásicos (poliácidos) e álcoois polihídricos (polióis) na presença de ácido graxo, ou óleo vegetal modificado com álcool. A principal reação de obtenção destas resinas, e uma das reações mais elementares da química orgânica, é a reação de esterificação onde temos a condensação das moléculas reatantes e a formação de água como subproduto ^{21,22}.

Existem dois métodos para a preparação de resinas alquídicas. O primeiro método, “reação a partir de monoglicerídeos”, e o segundo, “reação a partir de ácidos graxos”. A diferença entre os dois métodos é o material de partida e as etapas de processamento envolvidas. No primeiro método de reação a partir de monoglicerídeos, óleo vegetal é reagido com poliálcool, geralmente empregando glicerina, para gerar um monoglicerídeo via reação de transesterificação, conforme apresentado no processo de alcoólise do óleo. A partir desta etapa, um ácido polibásico, como anidrido ftálico, é adicionado ao produto de alcoólise para formar a resina alquídica via esterificação. A figura 7 representa esquematicamente a preparação de resinas alquídicas pelo método de reação a partir de monoglicerídeos.

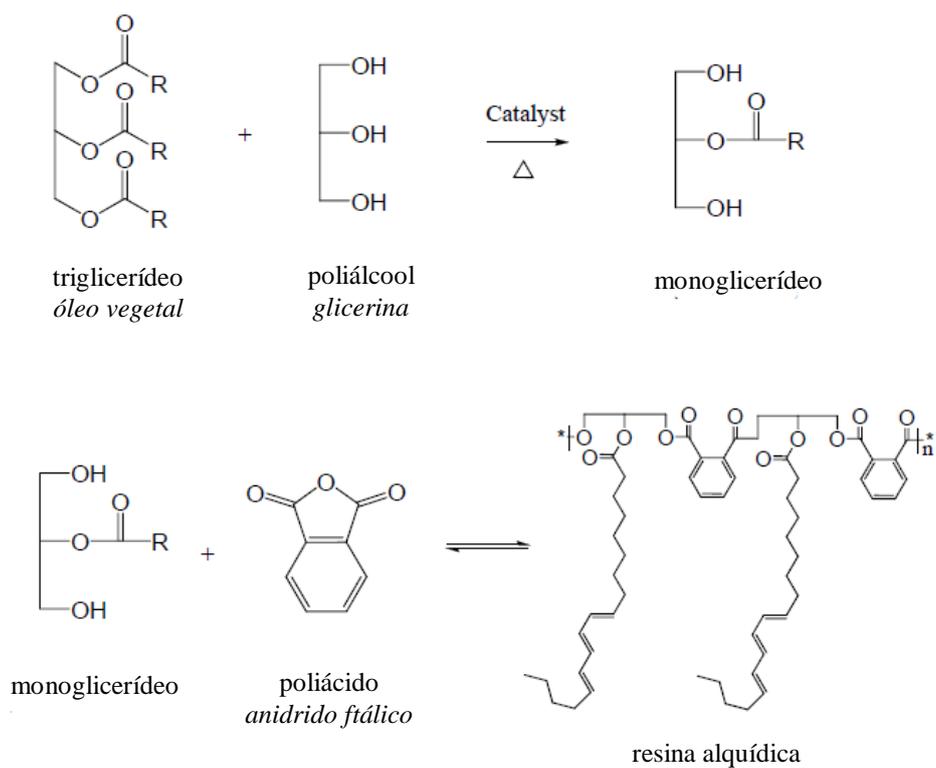


Figura 7. Esquema de preparação de resinas alquídicas via reação de esterificação a partir de monoglicerídeos ²³

No segundo método de reação a partir de ácidos graxos, ácido graxo livre é utilizado ao invés do óleo vegetal e todos os materiais de partida são reagidos para a formação da resina alquídica em apenas uma etapa. Apresenta como vantagem um maior controle do processo, enquanto que a reação de esterificação a partir de monoglicerídeos apresenta custo mais competitivo. O esquema de reação a partir de ácidos graxos é apresentado na figura 8 ²³.

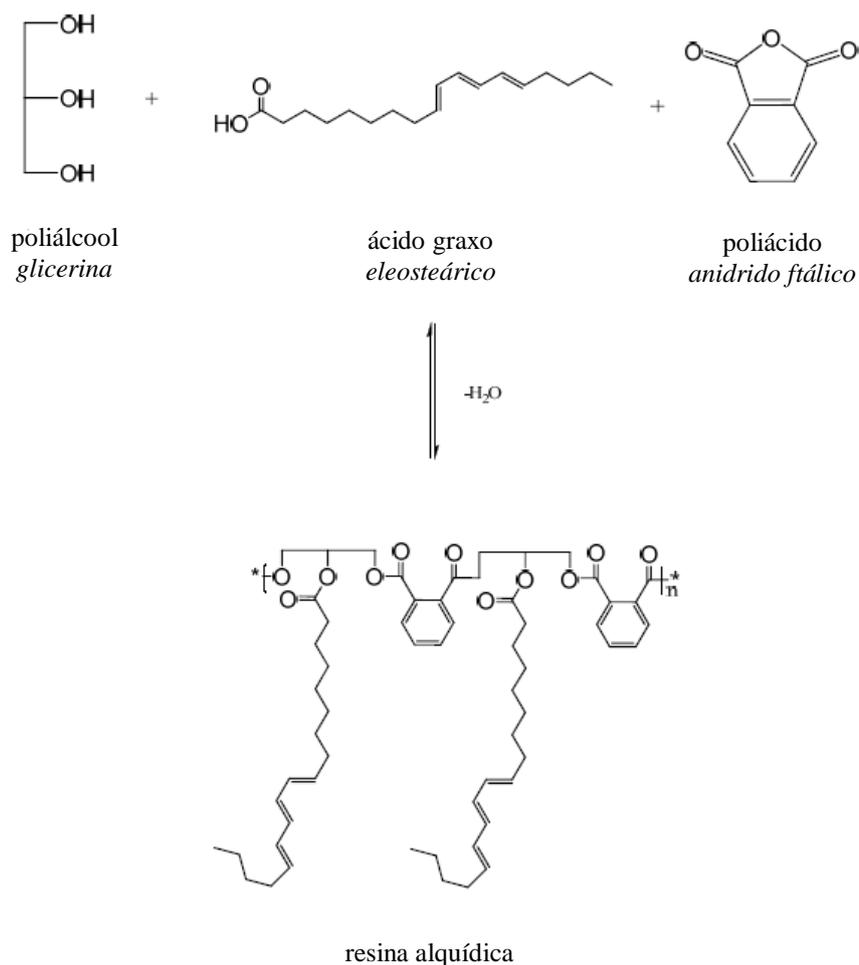


Figura 8. Esquema de preparação de resinas alquídicas via reação de esterificação a partir de ácidos graxos ²³

A reação de esterificação é conduzida facilmente entre 180 e 260°C, enquanto água ou qualquer outro volátil da reação é removido. A adição à mistura de reação de um agente de arraste como xileno, para remoção da água formada durante a reação por destilação azeotrópica, é desejável. A esterificação é opcionalmente conduzida na presença de um catalisador. Catalisadores apropriados são, por exemplo, óxidos metálicos, especialmente de metais alcalinos terrosos em quantidades de 0,001-0,01% da mistura de reação ²⁴.

3.1.3.4 Processo de fabricação

A polimerização é um dos mais importantes processos industriais e resinas e emulsões são as duas principais classes dos polímeros. É estimado que as resinas alquídicas contribuam atualmente em cerca de 70% dos polímeros convencionais utilizados em revestimentos.

De acordo com a literatura, a primeira etapa de fabricação, reação de alcoólise, é completada dentro de uma a duas horas após a carga atingir a temperatura de reação. O grau de alcoólise tem um importante papel nas propriedades da resina formada. Durante a reação final com anidrido ftálico, a esterificação dos grupos hidroxilas livres do monoglicerídeo competem com o poliol não reagido na primeira etapa ou com o excesso de poliol adicionado na segunda etapa. Na reação de esterificação é observado que quanto maior o tempo de reação maior a viscosidade da mistura e, neste estágio, agitação adequada é necessária para completa homogeneização da mistura de monoglicerídeos e anidrido ftálico. O fluxo de gás nitrogênio pode ser empregado para auxiliar na remoção de subprodutos e aumentar o calor e a transferência de massa da reação química ²⁵, além de garantir uma atmosfera inerte para a reação ²⁶.

Após o término da reação de esterificação a resina alquídica é resfriada e diluída com solvente orgânico antes da descarga, para facilitar a etapa de filtração e a posterior manipulação. O tipo de solvente orgânico não é crítico, desde que dissolva a resina alquídica adequadamente. O aguarrás mineral, uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos, é geralmente utilizado ²⁷. Se empregado algum solvente, este é adicionado após resfriamento da carga para uma temperatura entre 60-150°C, dependendo da natureza do mesmo. De qualquer forma, a adição ou não de solvente depende, entre outros fatores, da viscosidade da resina alquídica ²⁴.

No caso das emulsões alquídicas, a etapa final da fabricação, diluição com solvente orgânico, é substituída pela emulsificação da resina em água, escopo do estudo deste trabalho.

Na figura 9 é apresentado um esquema simplificado da fabricação de resinas alquídicas em escala industrial e identificadas às principais partes do equipamento.

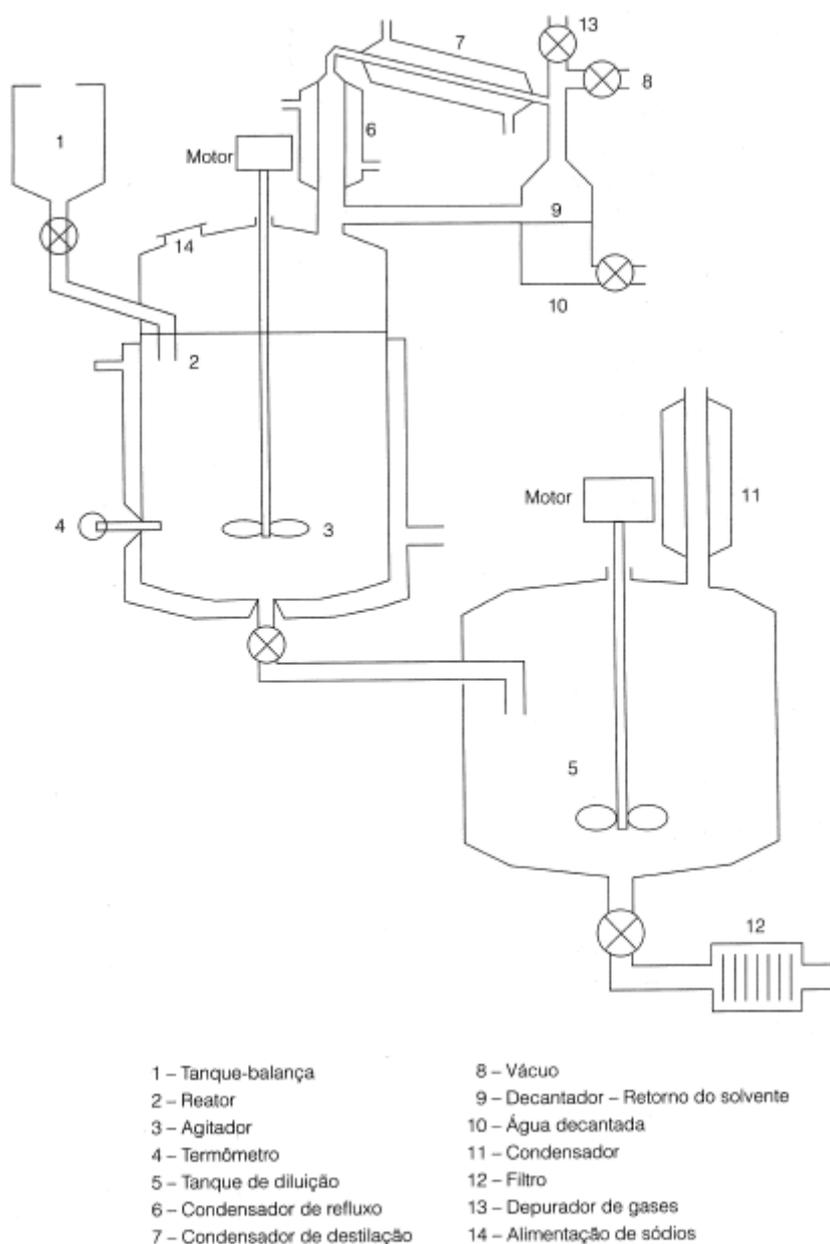


Figura 9. Esquema de fabricação industrial de resinas alquídicas ¹⁵

3.2 EMULSIFICAÇÃO DE RESINAS ALQUÍDICAS

Uma emulsão é uma mistura de dois ou mais líquidos imiscíveis, estando um presente no outro na forma de gotículas. O líquido contido nas gotículas é chamado de fase interna, descontínua ou dispersa enquanto que o líquido circundante a estas gotículas é chamado de fase externa ou contínua. Emulsões usualmente compreendem água dispersa em óleo (emulsão W/O) ou óleo disperso em água (emulsão O/W). Ambas são inerentemente instáveis

e tendem a separar fases, a menos que um emulsionante adequado seja adicionado para prevenir esta separação. Em geral, quanto maior o tamanho das gotículas que compreendem a fase interna, mais rapidamente a emulsão tenderá a coalescer. Por esta razão, é desejável que as partículas sejam tão pequenas quanto possível. Se a distribuição do tamanho de partícula é ampla, a estabilidade física das emulsões é reduzida. O tamanho de partícula e a distribuição do tamanho de partícula na fase interna da emulsão estão relacionados com o método de preparação, a energia fornecida, a diferença de viscosidade entre as fases, e o tipo e teor de agente emulsionante empregado. O tamanho de partícula e sua distribuição podem ser reduzidos pela utilização de agitação mais vigorosa, emprego de líquidos que tenham uma menor diferença de viscosidade e pela adição de uma maior quantidade do emulsionante apropriado ao sistema ²⁸.

Nas emulsões alquídicas, o polímero obtido após as etapas de alcoólise e esterificação é emulsionado em água na forma de pequenas gotículas. Estas dispersões de resinas de alta viscosidade em água podem ser preparadas por emulsificação direta ou via inversão de fase, levando a produtos finais geralmente contendo de 50-60% da fase dispersa. A alta viscosidade da resina alquídica gera dificuldades durante a manufatura da dispersão ²⁹. Como exemplo, a patente US 0228126 A1 descreve um processo para preparação de emulsão onde a fase orgânica apresenta alta viscosidade. Dificuldades foram encontradas para preparação de emulsões com pequeno tamanho de partícula, especificamente, pela diferença de viscosidade entre a fase contínua e a fase descontínua sendo necessário o uso de alto cisalhamento ³⁰.

3.2.1 Processos de emulsificação

Emulsões são encontradas em muitos produtos comerciais, dentre eles, alimentos, tintas, cosméticos e fármacos. A preparação de emulsões envolve variáveis como parâmetros físico-químicos da formulação, que dependem da natureza dos componentes, variáveis de composição, como teor e proporção de cada componente, e variáveis de processo, que descrevem a maneira como a emulsão foi preparada. Os procedimentos básicos envolvidos no processo de emulsificação tais como dissolução, homogeneização, agitação, aquecimento e resfriamento são bastante simples, mas a caracterização destes procedimentos não é suficiente para garantir as propriedades finais da emulsão. Portanto, o processo de emulsificação não é de fácil *scale up* do laboratório para a planta, porque não existem informações disponíveis para classificar e descrever suas características determinantes, de forma independente, a partir de uma determinada aplicação ³¹.

A inversão de emulsões é um fenômeno complexo, muitas vezes percebido como uma instabilidade que é essencialmente incontrolável, apesar de muitos processos industriais fazerem uso desta tecnologia. Diferentes processos de inversão são utilizados na indústria, alguns destes muito importantes enquanto que outros menos relevantes. Dentre estes processos podemos citar como exemplo, inversão de fase por variação de temperatura (*PIT method*), formulação induzida por inversão (*Formulation-induced inversion*) ou emulsificação direta, emulsificação por inversão catastrófica ou emulsificação por inversão de fase, inversão combinada, entre outros métodos³². Abaixo são descritas as técnicas de emulsificação direta e de emulsificação por inversão de fase, empregadas frequentemente em processos industriais.

3.2.1.1 Técnica de emulsificação direta

Emulsificações são tradicionalmente preparadas pelo método de emulsificação direta, onde a fase dispersa é simplesmente adicionada à fase contínua sob intensa agitação. Neste método, a fase em que o surfactante é mais solúvel, é colocada no vaso como a fase contínua, seguida da adição da segunda fase, a fase dispersa. Como resultado, as emulsões formadas pelo método de emulsificação direta, chamadas de emulsões normais, são cineticamente estáveis durante o processo de preparação e seguem a lei de Bancroft. De acordo com esta lei, a fase em que o surfactante é mais solúvel torna-se a fase contínua.

No método de emulsificação direta, também conhecido como *agent-in-water*, os emulsionantes são adicionados na fase contínua (água) e a fase dispersa (óleo) é, então, adicionada gradualmente à fase aquosa para a formação da emulsão O/W³³.

3.2.1.2 Técnica de emulsificação de inversão de fase

Um método alternativo é a emulsificação por inversão de fase. Neste processo, a emulsão água em óleo (W/O) inverte em uma emulsão óleo em água (O/W) e vice-versa.

No método de emulsificação por inversão de fase, também conhecido como *agent-in-oil*, os emulsionantes são adicionados na fase óleo e a fase aquosa é, então, adicionada gradualmente à fase óleo. Este método começa com a morfologia de uma emulsão W/O que, após atingir o ponto crítico, inverte formando uma emulsão O/W.

Existem dois tipos de inversão de fase, transicional e catastrófica. Para a inversão de fase transicional ocorrer, a afinidade do surfactante deve ser alterada ou pela variação de temperatura ou pela variação da composição da mistura dos surfactantes em uma temperatura

constante. A afinidade de um surfactante com a fase é, convencionalmente, determinada pelo seu balanço hidrofílico/lipofílico (HLB). Alterando o HLB do surfactante, este será mais atraído pela fase óleo ou fase água, dependendo da direção da mudança. Já na emulsificação por inversão de fase catastrófica, o surfactante tem maior afinidade com a fase dispersa. Denominadas no estágio inicial como emulsões anormais, não obedecem à lei de Bancroft e são extremamente instáveis. Agitação vigorosa é necessária para manter a estabilidade dinâmica onde, durante o processo, a instabilidade aumenta continuamente até inverter para uma morfologia oposta tornando-se uma emulsão normal.

A evolução da morfologia das emulsões na inversão de fase catastrófica é relativamente complexa. Na figura 10 é mostrada uma representação esquemática da formação das gotículas e de sua morfologia ao longo do processo de emulsificação, antes e depois de atingir o ponto de inversão, com diferentes teores de surfactantes e HLB. Jahanzad et al.³³ verificaram que o pequeno tamanho de partícula está associado a formação de múltiplas gotas durante o estágio da pré-inversão. A formação de gotículas internas de óleo nas gotas de água na pré-inversão e a liberação destas gotículas internas na fase aquosa na pós-inversão é a principal razão para a formação de emulsões com pequeno tamanho de partícula. Com baixas concentrações de surfactantes não há a formação extensiva de múltiplas gotas, figura 10 (a). Com altas concentrações de surfactantes ocorre a formação de múltiplas gotas contendo pequenas gotículas de óleo durante o processo de emulsificação. Estas gotículas têm seu tamanho levemente reduzido após a inversão de fase e sua liberação para a fase contínua invertida, figura 10 (b). Com altas concentrações de surfactantes e com um valor de HLB próximo ao ótimo da formulação, ocorre a formação de gotas múltiplas contendo gotículas pré-formadas em seu interior. Estas gotículas não mudam significativamente de tamanho mesmo após a inversão de fase e sua liberação para a fase contínua invertida, figura 10 (c)³³.

Quando a fase óleo tem viscosidade similar ou superior à fase aquosa, caso das emulsões de resinas alquídicas em água, a inversão ocorre via formação de emulsão múltipla o/W/O, onde “O” é a fase óleo externa continuamente incluída como gotículas de óleo “o” nas gotas da fase aquosa dispersa “W”. Por isso, o volume aparente da fase dispersa aumenta até um valor crítico ser alcançado e desencadear a inversão. A inversão catastrófica ocorre, usualmente, quando as gotas da fase dispersa estão próximas o suficiente para coalescerem quando em contato umas com as outras³⁴.

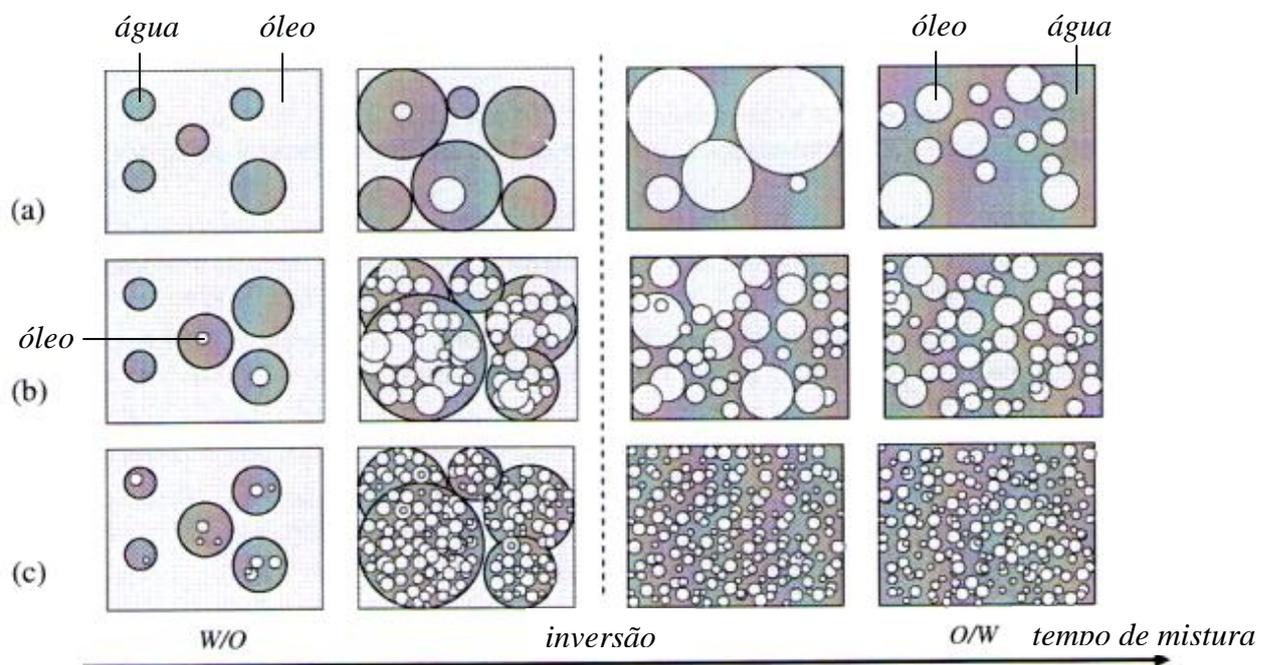


Figura 10. Representação da evolução do tamanho de partícula e morfologia das gotículas durante o processo de emulsificação por inversão de fase antes e depois do ponto de inversão; (a) baixa concentração de surfactante, (b) alta concentração de surfactante e alto HLB, (c) alta concentração de surfactante e baixo HLB ³³

Emulsões múltiplas são definidas como sistemas em que ambos os tipos de emulsões existem simultaneamente, como água em óleo (W/O) e óleo em água (O/W). Para a preparação de emulsões múltiplas, pelo menos dois emulsionantes são necessários. No caso de emulsões w/O/W, um lipofílico, para a preparação da emulsão primária W/O, e o outro hidrofílico, para a preparação da emulsão múltipla w/O/W, conforme ilustrado na figura 11. Os emulsionantes lipofílico e hidrofílico estão dissolvidos nas fases óleo e água, respectivamente ³⁵.

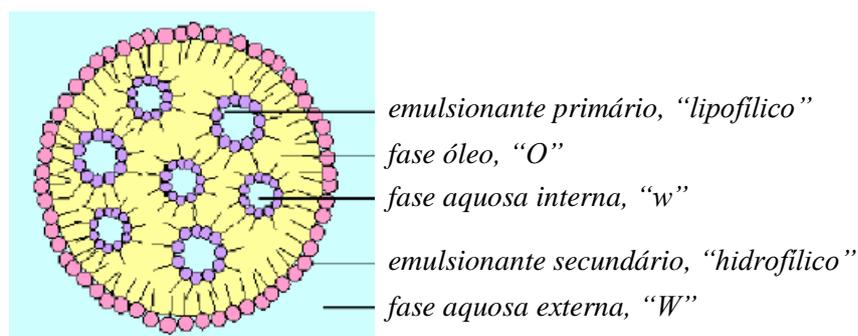


Figura 11. Representação de emulsão múltipla w/O/W ³⁶

Vantagens observadas pela rota de inversão de fase frente à emulsificação direta são: obtenção de dispersões com um *range* muito mais estreito de tamanho de partícula e polidispersão e uma maior estabilidade, visto que a reologia das dispersões não é alterada ao longo do tempo. Além disso, as dispersões preparadas pela técnica de inversão de fase apresentam uma viscosidade significativamente mais baixa e menor tamanho de partícula²⁹. É citado também como vantagem, o melhor controle de espuma durante o processo e a maior flexibilidade para ajustar a quantidade correta de resina antes da adição da dispersão de pigmentos³⁷.

Pelas razões apresentadas, a técnica mais utilizada é a de inversão de fase. A água é adicionada lentamente, a uma temperatura constante, sob agitação à resina alquídica. Ao adicionar uma determinada quantidade de água é alcançado o ponto de inversão e, com o auxílio de agentes emulsionantes previamente misturados ao polímero, ocorre a inversão do sistema de água em óleo para óleo em água¹³. Esta técnica é utilizada, frequentemente, em aplicações industriais e a solubilidade do surfactante no polímero e na fase aquosa determina em que concentração de água a emulsão inverte.

3.2.2 Emulsionantes

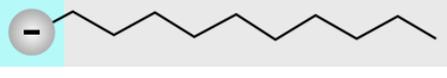
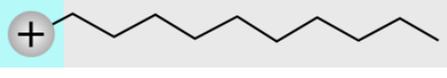
Emulsionantes são aditivos chave na formulação de tintas base água. Além de tintas látex, outra abordagem comum para a formulação de tintas base água é a pós-emulsificação de um polímero em água. Diversos polímeros de condensação, como resinas alquídicas, poliésteres, poliuretanos e epóxis são emulsionadas em água com o uso de emulsionantes adequados e aplicação de alto cisalhamento³⁸.

Embora utilizados em quantidades relativamente pequenas, agentes ativadores de superfície são importantes matérias-primas na manufatura de revestimentos. A habilidade destes materiais de modificar fenômenos de superfície, que ocorrem entre as interfaces que estão em contato, é utilizada em uma série de formas na indústria de tintas. Emulsionantes facilitam a molhabilidade e dispersão de pigmentos, mudam propriedades reológicas das tintas e estão presentes no processo de emulsificação de óleos e resinas em água, além de reduzirem a formação de espuma e fenômenos de instabilidade como sedimentação e flotação³⁹. Emulsões alquídicas devem ter uma boa estabilidade coloidal com baixas concentrações de emulsionantes, já que altas concentrações levam a propriedades indesejáveis, como sensibilidade à água⁴⁰.

3.2.2.1 Tipos de emulsionantes

Vários tipos de agentes ativadores de superfície são utilizados para emulsificação, como agentes iônicos (aniônico, catiônico e anfótero) e agentes não iônicos, que apresentam um grupo hidrofílico e um radical hidrofóbico, conforme apresentado na tabela VI.

Tabela VI. Emulsionantes utilizados na emulsificação de resinas alquídicas

Emulsionante	Estrutura simplificada		Exemplos
	parte hidrofílica	parte hidrofóbica	
não-iônico			álcoois graxos etoxilados, alquilfenóis etoxilados, copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno
iônico / aniônico			sulfatos de álcoois graxos, sulfonatos de alquil-arila
iônico / catiônico			raramente empregados
iônico / anfótero			raramente empregados

Os surfactantes aniônicos apresentam boa solubilidade em água e solventes orgânicos. Já os não iônicos, em contraste aos iônicos, não dissociam e devem sua superfície ativa à sua estrutura polar. Suas propriedades hidrofílicas são resultado da ligação hidrogênio entre os átomos de oxigênio da cadeia alcooxilada e átomos de hidrogênio das moléculas de água ⁴¹.

A maioria dos surfactantes utilizados na formulação de tintas é do tipo anfifílicos aniônicos e não iônicos como sulfatos de álcoois graxos, sulfonatos de alquil-arila e álcoois etoxilados. Surfactantes catiônicos e anfóteros são raramente empregados. Resinas alquídicas longas em óleo são emulsionadas com sucesso empregando surfactantes não iônicos como álcoois graxos etoxilados ou mesmo alquilfenol etoxilados e, uma blenda de surfactantes aniônicos e não iônicos é frequentemente mais apropriado ⁴². Foi verificado que emulsionantes aniônicos influenciam mais na formação de emulsões com menor tamanho de partícula que os não iônicos quando empregados no mesmo teor ⁴¹.

Conforme já comentado, é aconselhável o emprego de, pelo menos, dois surfactantes. O emulsionante para meio aquoso deve apresentar baixo HLB (balanço hidrofílico/lipofílico) e baixa massa molecular, apresentando assim alta mobilidade e atividade superficial ao contrário do estabilizante, com alto HLB e alta massa molecular e, conseqüentemente, baixa atividade superficial. Este último age praticamente como co-emulsionante, combinando as funções de surfactante estéreo e de proteção de colóide pela estabilização cinética ⁴³.

Surfactantes poliméricos, como os copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno, têm a função de reduzir a tensão interfacial, estabilizar as partículas formadas de polímero contra a coalescência e controlar o *shelf life*. Os grupos químicos distintos presentes nestas moléculas devem ter uma solubilidade apreciável na fase contínua e devem ser fortemente solvatados pelo meio, além de ancorar na superfície das partículas. Um requisito adicional para as cadeias solúveis de surfactantes é que estas cubram completamente a superfície das partículas dispersas e crie uma camada estabilizadora, de suficiente espessura, que previna a aproximação destas partículas ¹⁰. Surfactantes poliméricos conferem efeitos que não são obtidos com a utilização de surfactantes convencionais de baixa massa molecular ^{10,39}.

A estabilização pode ser alcançada com sucesso com a utilização de misturas de emulsionantes convencionais e/ou emulsionantes poliméricos. As moléculas dos emulsionantes poliméricos são orientadas na interface da superfície ativa de tal forma que os grupos hidrofílicos polares são direcionados para a fase contínua (água) enquanto que as cadeias hidrocarbônicas hidrofóbicas apolares são direcionadas para a fase dispersa (óleo) ⁴⁴.

3.2.2.2 Mecanismos de estabilização

Dois mecanismos podem ser utilizados para garantir que haja repulsão entre as partículas dispersas com força suficiente para suportar influências externas como temperatura, forças mecânicas, solventes, aditivos, íons, etc. São os mecanismos de estabilização eletrostática e estérea. Estes dois tipos de estabilização são geralmente combinados no desenvolvimento de emulsões alquídicas ⁴. Com as forças atrativas de Van der Waals-London agindo de forma contínua entre as partículas coloidais, é necessário, para manter a estabilidade das dispersões, introduzir forças repulsivas (eletrostática e estérea) para superar as forças atrativas ⁴⁵.

3.2.2.2.1 Repulsão eletrostática

No mecanismo chamado de repulsão eletrostática todas as partículas dispersas devem ter a mesma carga eletrostática, repelindo assim umas as outras ⁴. Com a aproximação das gotículas da fase dispersa é gerada uma repulsão entre estas partículas mantendo a emulsão estável, quando emulsionantes iônicos estão presentes na interface óleo/água. Este tipo de mecanismo está presente comumente nas emulsões óleo em água (O/W) e não é governante na estabilização de emulsões água em óleo (W/O), em função da baixa constante dielétrica do óleo.

Os agentes emulsionantes iônicos presentes na interface das gotículas induzem o aparecimento de cargas elétricas nesta região e, próximo a interface acumulam-se cargas opostas. Este conjunto de cargas distribuído na interface óleo/água é conhecido como dupla camada elétrica e é responsável pelo mecanismo de repulsão eletrostática. A figura 12 mostra este efeito ⁴⁶. No caso específico de resinas alquídicas emulsionadas em água, são utilizados emulsionantes aniônicos, gerando uma carga elétrica negativa na interface ⁴³.

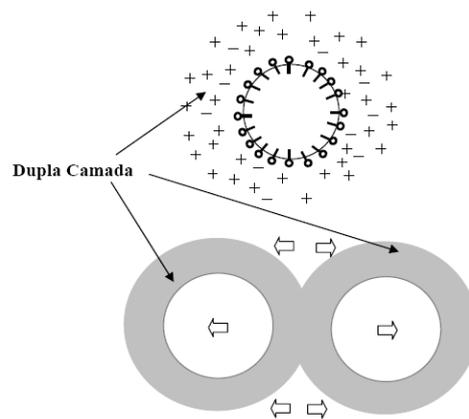


Figura 12. Representação da dupla camada elétrica e seus efeitos na repulsão eletrostática ⁴⁶

3.2.2.2.2 Repulsão estérea

No mecanismo de repulsão estérea, todas as partículas devem ser recobertas por cadeias poliméricas, criando uma repulsão estérea, ou osmótica, conforme representado na figura 13. A maior vantagem da repulsão estérea é a menor sensibilidade à presença de íons, quando comparada à eletrostática. A desvantagem é a necessidade de um alto teor de

emulsionante para atingir a estabilização. No caso das emulsões alquídicas, a repulsão estérea é garantida pelo emprego dos emulsionantes não iônicos ⁴.

A estabilização estérea torna-se importante quando existem macromoléculas ou cadeias hidrofílicas adsorvidas ou ligadas à superfície da partícula. Quando as camadas de duas partículas em interação se sobrepõem, a concentração destas macromoléculas (cadeias) aumenta, bem como a energia livre. As moléculas de um bom solvente penetram na camada sobreposta e então separam estas partículas. Este fenômeno é acompanhado de um aumento na pressão osmótica ⁴⁵.

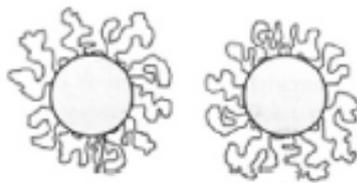


Figura 13. Representação do mecanismo de estabilização por repulsão estérea ⁴⁷

3.2.2.2.3 Combinação eletroestérea

A combinação de estabilização iônica e não iônica representada na figura 14, é amplamente utilizada nas tecnologias de látex, emulsões e tintas, permitindo alcançar alta estabilidade frente aos diversos fatores desestabilizantes ⁴³.

Dispersões eletrostaticamente estabilizadas são cineticamente estáveis, mas são muito sensíveis a presença de eletrólitos, enquanto que as dispersões estericamente estabilizadas são termodinamicamente estáveis e são muito menos sensíveis à presença de eletrólitos. Quaisquer que sejam os fatores que afetem a contribuição de um dos mecanismos, muitas vezes, irão afetar a contribuição do outro ⁴⁸.

Mathai e Ottewill ^{49,50} observaram que, em dispersões de partículas estabilizadas com misturas de surfactantes iônicos e não iônicos, a repulsão eletrostática diminui com o aumento do comprimento da cadeia do surfactante não iônico e, no final, resulta no total domínio da estabilização estérea. A contribuição eletrostática em energia potencial diminui por causa da blindagem. Isso é causado pela estabilização de parte das cadeias estendidas pela fase contínua além da superfície das partículas, isolando íons e contraíons do surfactante iônico.

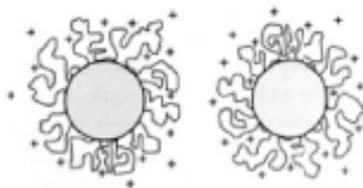


Figura 14. Representação do mecanismo de estabilização por repulsão eletrostática ⁴⁷

3.2.3 Estabilidade das emulsões

O fator crucial para alcançar uma boa estabilidade coloidal é o pequeno tamanho de partícula obtido no processo de emulsificação ^{51,52}. São diversos os fatores determinantes para o controle do tamanho de partícula sendo os mais importantes: o método de emulsificação, a quantidade de energia utilizada para formar as gotículas e a eficiência do emulsificante. A escolha do emulsificante é crítica e, após o processo de emulsificação, deve estabilizar as partículas formadas contra a floculação e coalescência. O emulsificante ideal deve cumprir estes requisitos em baixos teores, já que a utilização de altos teores leva a filmes de tinta de baixa dureza e com maior sensibilidade a água ^{53,54}.

Os agentes emulsificantes têm a função de diminuir a tensão interfacial entre o óleo e a água, papel fundamental na estabilização de emulsões. Entretanto, estes compostos não conseguem diminuir a tensão interfacial a ponto de contrariar totalmente a energia livre de superfície provocada pelo aumento da área interfacial. Presume-se que a estabilidade destas preparações depende do tipo de agente emulsificante utilizado e das características físicas da película interfacial formada. Esta película deve ser rígida e compacta, possuir certo grau de elasticidade superficial e não deve romper-se quando pressionada pelas gotículas, mas ao romper-se, deve ser capaz de formar-se rapidamente, impedindo a aproximação e conseqüente junção da fase dispersa ⁵⁵. Segundo Gullapalli e Sheth ⁵⁶, a similaridade estrutural dos agentes emulsificantes com a fase dispersa é essencial para a estabilidade da emulsão.

A limitada estabilidade coloidal ao armazenamento e estabilidade mecânica das emulsões alquídicas, quando comparadas às tintas alquídicas base solvente, é um problema bem conhecido. No entanto, por razões de saúde e meio ambiente, existe um aumento de interesse em tintas alquídicas base água. Filmes de resinas alquídicas apresentam propriedades como alto brilho e boa resistência ao intemperismo, propriedades que não são facilmente obtidas com tintas látex. Infelizmente, quase todas as dispersões são instáveis pelo

ponto de vista termodinâmico, por isso as partículas irão se fundir irreversivelmente quando muito próximas umas das outras. Esta é uma diferença significativa de polímeros dissolvidos em solvente. Existem quatro principais tipos de mecanismos que explicam a desestabilização das emulsões: sedimentação, separação pela movimentação das gotículas de emulsão que apresentam uma densidade diferente da fase contínua, floculação, duas gotículas aderidas por contato, coalescência, quando duas gotículas fundem-se em uma só gota, e *Ostwald ripening*, quando ocorre o transporte de material de uma pequena gotícula para uma maior. Estes mecanismos influenciam um ao outro durante o processo de quebra da emulsão, podendo ocorrer mais de um destes simultaneamente. O tamanho de partícula é o parâmetro chave, determinando a cinética de desestabilização da emulsão. Gotículas grandes estão expostas à sedimentação e coalescência enquanto que gotículas pequenas são mais sensíveis à floculação e *Ostwald ripening* ⁵⁷.

De maneira mais detalhada, Verkholtantsev ⁴³ descreve diversas formas de instabilidade coloidal, conforme ilustrado na figura 15. As principais formas de instabilidade cinética são sedimentação, flotação ou *creaming* e floculação das partículas. Estas modificações são normalmente reversíveis, apesar de, com o passar do tempo, apresentarem a tendência gradual de coagulação. Já a estabilidade agregativa, é a habilidade do sistema coloidal se manter em dispersão pela repulsão entre as partículas. Formas de instabilidade agregativa são agregação, coagulação e gelatinização. Mudanças na estabilidade agregativa são verificadas via alterações no tamanho de partícula, tensão superficial, potencial Zeta, pH, etc. O fenômeno de coagulação é irreversível e, às vezes parcialmente reversível, sendo, então, chamado de peptisação. Na aglomeração, um número controlado de partículas funde-se, gerando novas partículas maiores. No fenômeno de sinerese, ocorre a contração da estrutura tridimensional do polímero gelatinado e espontânea separação da fase líquida. E, no fenômeno de *Adagulation*, ou coagulação adesiva, temos a interação entre as superfícies sólido/líquido na camada limite.

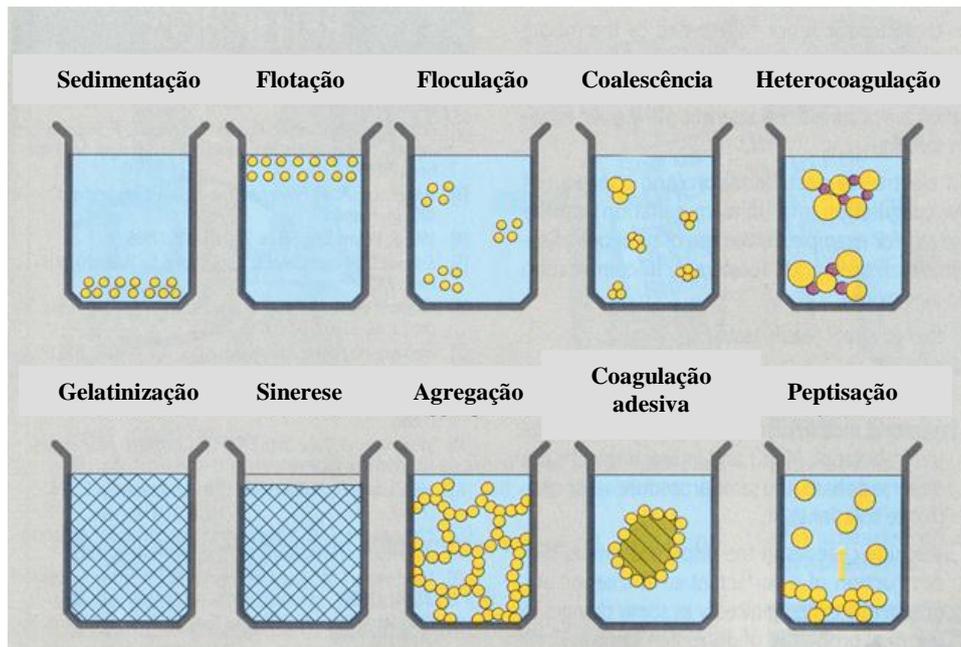


Figura 15. Modificações em dispersões causadas por diferentes fenômenos de desestabilização ⁴³

As emulsões devem ter uma estabilidade ao armazenamento de, pelo menos, um ano e uma estabilidade mecânica que possa resistir o bombeamento utilizado na indústria de tintas. Emulsionantes aniônicos são mais eficientes na proteção das gotículas sobre cisalhamento quando comparados a emulsionantes não iônicos. Uma maior quantidade de emulsionantes não iônicos etoxilados é necessária para alcançar a mesma estabilidade encontrada com emulsionantes aniônicos. Entretanto, um aumento no grau de etoxilação do surfactante não iônico melhora sua *performance*, reduzindo a coalescência induzida por cisalhamento devido a uma melhor estabilização estérea.

Outro fator que influencia a estabilidade coloidal das emulsões são as propriedades da fase dispersa, resina alquídica, como acidez, teor de hidroxila e comprimento em óleo ⁵⁴. Um parâmetro muito importante para a inversão de fase é o nível de neutralização da resina. A neutralização afeta o HLB da resina e a compatibilidade desta com o emulsionante. É possível atingir um mínimo de tamanho de partícula em função do grau de neutralização da resina alquídica, provavelmente devido à completa neutralização dos grupos ácidos carboxílicos livres e compensação por qualquer possibilidade de hidrólise durante a emulsificação ¹³. A neutralização dos grupos carboxílicos auxilia na produção de emulsões com pequeno tamanho de partícula e, com a escolha adequada do surfactante, diâmetros inferiores a 1 μm podem ser obtidos. Estas emulsões são suficientemente estáveis para a maioria das aplicações ⁴².

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 SÍNTESE DO POLÍMERO ALQUÍDICO

4.1.1 Etapa de alcoólise

Em um balão de 12L com sistema de agitação, separador para extração de água, condensador, sistema de controle de temperatura e sob atmosfera de nitrogênio, foi realizada a reação de alcoólise do óleo vegetal, por exemplo, óleo de soja, mamona ou linhaça, com polióis, como glicerina, trimetilolpropano, etilenoglicol ou pentaeritritol, na presença de catalisador alcalino. A reação foi conduzida por 1,5h a 220-230°C e controlado, a cada 30 minutos, o grau de formação de monoglicerídeos por solubilidade em metanol, até atingir a solubilidade em álcool de 250-300%.

4.1.2 Etapa de esterificação

O produto obtido foi esterificado com poliácidos, como anidrido ftálico, anidrido maleico ou ácido fumárico. A reação foi conduzida a 97% de sólidos por, aproximadamente, 8h a 210-220°C. A reação foi monitorada a cada hora pelo controle de viscosidade Gardner e índice de acidez da amostra do polímero diluída a 52% de sólidos em hidrocarboneto alifático. A reação foi interrompida ao atingir viscosidade Gardner V-W e índice de acidez de 14-16 mg KOH/g sólidos. De acordo com a quantidade de água formada durante a reação, um rendimento de 90% foi obtido. O polímero formado não foi filtrado em função da alta viscosidade, 97% de sólidos.

4.2 NEUTRALIZAÇÃO DO POLÍMERO ALQUÍDICO

4.2.1 Neutralização com hidróxido de potássio

Metade da quantidade do polímero preparado foi neutralizada com solução saturada de hidróxido de potássio a 90-100°C. Foi adicionada suficiente quantidade de solução saturada para reduzir o índice de acidez de 14-16 mg KOH/g sólidos para 4-6 mg KOH/g sólidos. Ocorreu turvação da resina alquídica com a neutralização.

4.2.2 Neutralização pelo avanço da etapa de esterificação

Neste experimento foi realizado um pequeno ajuste na relação molar dos polióis e poliácidos presentes na composição inicial obtendo-se assim um polímero alquídic com praticamente a mesma composição monomérica, peso molecular teórico na mesma ordem de grandeza e acidez de 5-6 mg KOH/g sólidos. Esta reformulação baseia-se na redução do número de equivalentes de poliácidos e um aumento no número de equivalentes de polióis. O processo de preparação, tempo e temperatura de reação, e o controle da etapa de alcoólise e esterificação foram mantidos, conforme a preparação do polímero alquídic. Foi realizada análise de cromatografia líquida por permeação em gel para determinação da massa molecular e índice de polidispersão das amostras com acidez de 14-16 e 5-6 mg KOH/g sólidos, além da determinação do índice de acidez, viscosidade Gardner e cor Gardner.

Para a preparação do segundo design de experimentos, na segunda fase de testes deste projeto, foi preparado um polímero com acidez, 1-2 mg KOH/g sólidos, para avaliações complementares. Este polímero foi modificado e preparado conforme descrito acima e caracterizado comparativamente a amostra com acidez 5-6 mg KOH/g sólidos.

4.3 EMULSIFICAÇÃO DA RESINA ALQUÍDICA EM ÁGUA

4.3.1 Design de experimentos

Foram preparados diversos experimentos para avaliação da melhor condição de emulsificação do polímero alquídic. As variáveis estudadas foram teor de emulsionantes (5 e 10%), relação entre emulsionante não iônico e aniônico (20:80 e 80:20) e neutralização ou não da resina. Foi delineado um fatorial completo 2^3 com ponto central e duplicatas, conforme descrito na tabela VII.

Tabela VII. Design de experimentos fatorial completo 2^3

RUN	% emulsionantes/ resina	teor de emulsionante não iônico	neutralização com solução saturada KOH
1	5	20	não
14	5	20	não
16	10	20	não
9	10	20	não
4	5	80	não
10	5	80	não
2	10	80	não
5	10	80	não
6	5	20	sim
13	5	20	sim
7	10	20	sim
11	10	20	sim
20	5	80	sim
19	5	80	sim
17	10	80	sim
3	10	80	sim
12	7,5	50	não
18	7,5	50	não
8	7,5	50	sim
15	7,5	50	sim

4.3.1.1 Preparação das experiências

Em um balão de 1L com sistema de agitação, controle de temperatura e condensador foi adicionado sobre o polímero alquídico neutralizado ou não, a 85°C e sob agitação de 275 ± 30 rpm, o emulsionante não iônico e aniônico no teor e relação definidos para cada experimento. Após a adição foi recuperada a temperatura de 85°C e mantido sob agitação controlada por 30 minutos. Água deionizada pré-aquecida a 90°C foi adicionada lentamente, no período de uma hora, com interrupções de 3 minutos a cada 10 minutos de adição. Nesta etapa, foi ajustada a agitação para 360 ± 30 rpm. Após o término da adição de água, o sistema

foi mantido sob homogeneização a 85°C por 15 minutos, resfriado para 60°C e descarregado filtrando em malha 150 Mesh, aproximadamente 100 µm. O tipo de agitador e montagem do equipamento foi mantido em todos os experimentos para evitar variações.



Figura 16. Equipamento utilizado na preparação das experiências do design

4.3.1.2 Reprodução das experiências

Foram reproduzidas as experiências do design que apresentaram os melhores resultados de estabilidade para a realização de novos testes e confirmação dos resultados iniciais, conforme descrito na tabela VIII. Todas as condições de preparação do design foram mantidas, com o objetivo de evitar novas variáveis no processo. Conforme citado na literatura, observado em muitos experimentos que qualquer variação nas condições experimentais irá influenciar nas propriedades das emulsões preparadas ¹⁰.

Tabela VIII. Experiências do design reproduzidas

RUN	% emulsionantes/ resina	teor de emulsionante não iônico	neutralização com solução saturada KOH
4B	5	80	não
10B	5	80	não
2B	10	80	não
5B	10	80	não

4.3.2 Emulsificação do polímero alquídico com baixo índice de acidez

O polímero alquídico sintetizado com baixo índice de acidez, 5-6 mg KOH/g sólidos, foi emulsionado com 10% emulsionantes/resina com uma relação não iônico:aniônico 80:20. As condições de preparação dos experimentos do design foram mantidas e esta emulsão e sua reprodução foram identificadas como EIA5 e EIA5B respectivamente.

4.3.3 Segundo design de experimentos

Com base nos resultados obtidos na primeira fase deste projeto, avaliação do design de experimentos (4.3.1) e das emulsões preparadas com polímero alquídico com baixo índice de acidez (4.3.2), um segundo design foi preparado para avaliação de diferentes níveis das variáveis inicialmente testadas. As variáveis estudadas foram teor de emulsionantes (5 e 10%), relação entre emulsionante não iônico e aniônico (80:20 e 90:10) e índice de acidez do polímero alquídico (2 e 5 mg KOH/g sólidos). Foi delineado um fatorial completo 2^3 sem ponto central e sem duplicatas, já que uma análise estatística nesta etapa das avaliações não seria realizada.

Tabela IX. Segundo design de experimentos fatorial completo 2^3

RUN	% emulsionantes/ resina	teor de emulsionante não iônico	índice de acidez do polímero alquídico
7	10	80	1,6
8	10	80	5,0
1	5	80	1,6
2	5	80	5,0
6	10	90	1,6
5	10	90	5,0
4	5	90	1,6
3	5	90	5,0

4.3.3.1 Preparação das experiências

Em um copo de Becker de 250 mL, com sistema de agitação e controle de temperatura, foram pesados 100,0 g do polímero alquídico, aquecido para 85°C, ajustada agitação em 130 rpm e adicionados os emulsionantes não iônico e aniônico no teor e relação definidos para cada experimento. Após adição, foi recuperada a temperatura de 85°C e mantido sob agitação controlada de 200 rpm por 15 minutos. Água deionizada pré-aquecida a 90°C foi adicionada no período de 55 ± 5 minutos, com interrupção de 5 minutos após adicionado 25% do total da água. A agitação foi ajustada gradualmente para garantir uma boa homogeneização durante o processo de emulsificação, variando de 600 rpm no tempo zero a 1200 rpm ao final da incorporação da água. Este aumento na velocidade de agitação foi realizado em todos os experimentos da mesma maneira. Após a inversão de fase, confirmada pela solubilidade de uma pequena gota da emulsão em água, o aquecimento foi desligado. Após o término da adição de água, o sistema foi mantido sob homogeneização por 30 minutos a 900-1200 rpm. Com temperatura próxima a 40°C, emulsões filtradas em malha 325 Mesh, aproximadamente 44 μm .

As principais alterações, em relação ao primeiro design, foram migração da preparação em balão de vidro com sistema de agitação com ar comprimido para preparação em Becker com sistema de agitação pneumático em *cowles*, além da alteração do desenho do agitador (figura 17). O objetivo destas modificações foi melhorar as condições de cisalhamento e homogeneização durante a preparação da emulsão através de uma agitação mais eficiente e controlada.

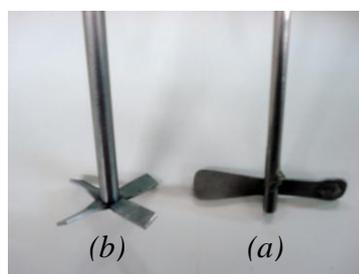


Figura 17. Tipo de agitador empregado no primeiro (a) e segundo (b) design de experimentos

O tipo de agitador e montagem do equipamento foi mantido em todos os experimentos para evitar variações, conforme ilustrado na figura 18.



Figura 18. Equipamento utilizado na preparação das experiências do segundo design

5. CARACTERIZAÇÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO POLÍMERO ALQUÍDICO

5.1.1 Viscosidade Gardner

Consiste na determinação da velocidade relativa com que uma bolha de ar se desloca através do líquido, comparada com padrões. Neste caso, a viscosidade é expressa por uma letra, referente ao padrão de viscosidade da amostra.

A viscosidade Gardner das amostras foi determinada em banho-maria na temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$, em tubos padrões de vidro MT (grau A) transparentes com fundo chato, linhas de referência e rolha de cortiça. O diâmetro interno dos tubos é de $10,65 \pm 0,025$ mm e comprimento externo de 114 ± 1 mm. Os tubos de viscosidade padrão constituem uma série de tubos selados contendo líquidos com viscosidade expressa em Stokes e em segundos, espaçados logaritmicamente com incrementos de, aproximadamente, 26%, conforme figura 19. A escala completa de tubos Gardner padrões é de A5, líquido de menor viscosidade, 0,005 Stokes, a Z10, líquido de maior viscosidade, 1000 Stokes.



Figura 19. Tubos padrão para determinação da viscosidade Gardner ⁵⁸

A reação de esterificação de cada experimento foi acompanhada pela avaliação da viscosidade Gardner de amostras diluídas a 52% de sólidos em aguarrás mineral a cada hora. As amostras foram ambientadas em banho-maria a $25 \pm 1^\circ\text{C}$ por, no mínimo, 5 minutos antes da determinação. O resultado é a leitura direta do tubo de amostra em comparação aos tubos padrões Gardner.

5.1.2 Cor Gardner

Este método é empregado para determinação de cor Gardner de líquidos transparentes. Aplicado a óleos, vernizes, ácidos graxos, polimerizados e soluções de resinas, onde a cor da amostra é analisada por meio de comparação com soluções padrões Gardner. É importante uma iluminação adequada nas avaliações.

A cor Gardner das amostras foi determinada utilizando tubos padrão de vidro transparente e fundo chato com linhas de referência e rolha de cortiça, mesmos tubos empregados para determinação da viscosidade Gardner. O diâmetro interno é de $10,65 \pm 0,025$ mm e comprimento externo de 114 ± 1 mm. Os tubos padrões de cor são uma série de tubos selados contendo líquidos com coloração característica. A escala completa de tubos Gardner padrões é de 1, líquido mais claro, levemente amarelado, a 18, líquido mais escuro, marrom avermelhado, conforme apresentado na figura 20.

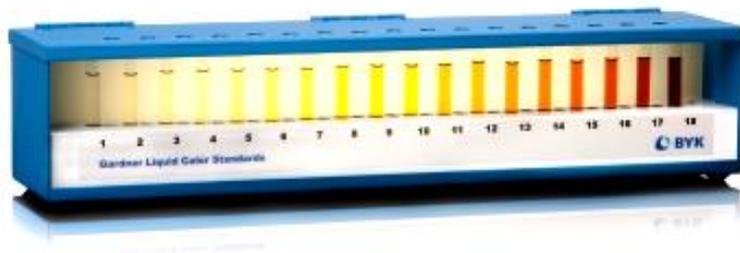


Figura 20. Equipamento para determinação de cor Gardner⁵⁸

A reação de esterificação de cada experimento foi acompanhada pela avaliação da cor Gardner de amostras diluídas a 52% de sólidos em aguarrás mineral a cada hora. O resultado é a leitura direta do tubo de amostra em comparação aos tubos padrão Gardner, determinando qual padrão é mais semelhante em brilho e saturação.

5.1.3 Índice de acidez

É a determinação da acidez de uma amostra através de reação de neutralização ácido base. As amostras são dissolvidas em solvente neutralizado adequado e tituladas com solução de hidróxido de potássio de concentração conhecida utilizando fenolftaleína como indicador.

A reação de esterificação de cada experimento foi acompanhada pela determinação do índice de acidez de uma amostra diluída a 52% de sólidos em uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos (aguarrás mineral) a cada hora. A amostra foi dissolvida em mistura de xileno/etanol 1/1 previamente neutralizada, titulada com KOH 0,1M e calculada a acidez através da equação:

$$\text{Índice de acidez (mg KOH/g)} = \frac{V.M.56,1}{m} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde V é volume de hidróxido de potássio gasto na titulação, M a molaridade do titulante, m a massa de amostra e 56,1 a massa molar do KOH.

O índice de acidez é expresso como número de miligramas de KOH necessários para neutralizar um grama de amostra. No caso da amostra ter sido previamente diluída, para expressar o resultado sobre sólidos, deve-se dividir o valor do índice de acidez encontrado pelo teor de sólidos da amostra e multiplicar por 100.

5.1.4 Massa molecular (GPC)

O método de determinação de massas moleculares por cromatografia líquida baseia-se na passagem da amostra solubilizada por uma coluna, ou conjunto de colunas, recheada com um gel com tamanho controlado de poro, onde ocorre a separação por “tamanho molecular”. Desta forma, as moléculas menores ao passarem através da coluna terão um maior tempo de retardo, devido à permeação nos poros da fase estacionária, enquanto que as maiores serão excluídas mais rapidamente, configurando-se assim a distribuição de massa molecular do polímero.

A massa molecular e índice de polidispersão dos polímeros sintetizados foram determinadas utilizando um cromatógrafo Triple Detector (GPCmax-Viscotek), equipado com 4 colunas empacotadas com gel de estireno divinilbenzeno com porosidade de 10^3 , 10^4 , 10^5 Å e mista com detector de índice de refração. As amostras foram solubilizadas e analisadas tendo THF grau cromatográfico como eluente, na vazão de 1 mL/min, a 45°C de temperatura interna. Amostras padrão de poliestireno monodisperso foram utilizadas para calibração.

5.1.5 Índice de hidroxila

Determinação da quantidade de grupos de hidroxilas primárias e/ou secundárias em resinas pelo método de acetilação catalisada. Hidroxilas terciárias e fenóis não são determinados por este método.

Nesta técnica, os grupamentos OH são determinados indiretamente após solubilização completa 2-3 gramas das amostras com 10 mL de dicloroetano e serem acetilados com 10 mL de *reagente acetilante* (reagente descrito abaixo). Se necessário, a amostra com solvente pode ser aquecida para auxiliar a solubilização. A acetilação é conduzida sob refluxo a 55-60°C por 2 horas e 20 minutos e a fonte de aquecimento é um banho maria a temperatura constante. Após a reação de acetilação, uma das vias da amostra e da prova em branco é hidrolisada com 40 mL de *solução hidrolisante* (solução descrita abaixo). Após 10 minutos, os condensadores e bocas dos Erlenmeyers são lavados com, aproximadamente, 50 mL de mistura propilenoglicol:tetrahidrofurano 20:80. O ácido acético em excesso é titulado potenciométricamente com um álcali, hidróxido de potássio 0,5M em álcool metílico padronizado, e corrigido em relação à acidez da amostra. Solução de fenolftaleína é utilizada como indicador da reação.

- *Reagente acetilante*: 13,1g de ácido paratolueno sulfônico dissolvido em 40 mL de anidrido acético e adicionado 400 mL de dicloroetano

- *Solução hidrolisante*: 600 mL de dimetilformamida misturados com 200 mL de piridina e 200 mL de água destilada

O índice de hidroxila é calculado pela equação:

$$\text{Índice de hidroxila (mg KOH/g)} = \frac{(B-V) \cdot M \cdot 56,1}{m} + IA \quad (\text{Equação 2})$$

Onde *B* é o volume de hidróxido de potássio gasto na titulação do branco, *V* o volume de hidróxido de potássio gasto na titulação da amostra, *M* a molaridade do titulante, *m* a massa de amostra, 56,1 a massa molar do KOH e *IA* o índice de acidez da amostra em mg KOH/g.

O índice de hidroxila é expresso como número de miligramas de KOH por grama de amostra e, para ser convertido em porcentagem de hidroxilas, deve ser dividido pelo fator 33. Este fator equivale a transformação de equivalentes de KOH em equivalentes de OH e ajuste das unidades miligramas e percentual.

No caso da amostra ter sido previamente diluída, para expressar o resultado sobre sólidos, deve-se dividir o valor do índice de hidroxila encontrado pelo teor de sólidos da amostra e multiplicar por 100. O resultado do ensaio é a média de duplicatas.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS EMULSÕES

5.2.1 Aspecto

Observação visual do aspecto de materiais para verificação de anormalidades. Avaliação direta da amostra quanto às características visíveis de cor, presença de materiais estranhos e comportamento no momento da preparação e após 24h.

As emulsões foram observadas ao final da preparação, no momento do acondicionamento, e após 24h avaliando-se a homogeneidade da mesma e a presença ou não de separação de fase.

5.2.2 Teor de não-voláteis

Quantificação do conteúdo total de substâncias não-voláteis em resinas, tintas, vernizes e produtos similares a uma temperatura e tempo pré-estabelecidos. O ensaio consiste em pesar uma determinada massa de amostra em um recipiente específico e levar a estufa a uma temperatura e tempo definidos como condição do ensaio. Posteriormente, o resíduo é pesado e calculado o teor de não-voláteis da amostra.

Aproximadamente um grama das amostras foi pesado em balança analítica Mettler AE200 em recipientes de flandres com 6 cm de diâmetro previamente desengordurados com etanol e tarados. Para facilitar a evaporação do solvente, as amostras foram espalhadas na superfície do recipiente antes de serem mantidas em estufa sem circulação de ar a 135°C por 45 minutos. Após resfriamento em dessecador, o recipiente com o resíduo foi pesado sendo calculado o teor de não-voláteis conforme equação:

$$\% \text{ não-voláteis} = \frac{(\text{peso final} - \text{peso do recipiente}) \times 100}{\text{peso da amostra}} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde o *peso final* é a massa do recipiente com o resíduo da amostra após estufa. O resultado do ensaio é a média de triplicatas.

5.2.3 Viscosidade Brookfield

Este método determina a viscosidade de um material em função da força de cisalhamento aplicada ao mesmo e baseia-se na resistência que um líquido oferece ao movimento rotatório de um determinado disco.

Após 24h da preparação das emulsões foram realizadas medições de viscosidade em viscosímetro Brookfield modelo RVT, que possui 8 velocidades de rotação e 7 diferentes spindles. As amostras foram acondicionadas em copos Becker de 250 mL, aproximadamente 230 mL de amostra, e ambientadas a $25 \pm 1^\circ\text{C}$. As viscosidades foram determinadas em triplicata com velocidade de rotação de 10 rpm e spindle número 4 e calculadas conforme equação:

$$\text{Viscosidade Brookfield (cP)} = L \times F \quad (\text{Equação 4})$$

Onde L é o valor obtido na leitura na escala do viscosímetro e F o fator de multiplicação da tabela de conversão do equipamento, definido em função do spindle e velocidade empregada na determinação.

5.2.4 pH

Método utilizado para determinação da concentração de íons H^+ em solução, parâmetro que influencia a estabilidade de sistemas aquosos.

Realizada a determinação do pH das emulsões, após 24h da preparação, em equipamento Digimed modelo DMPH-2, previamente calibrado com solução tampão ácida. As amostras foram ambientadas a $25 \pm 1^\circ\text{C}$ e as medições foram feitas após estabilização da leitura no equipamento.

5.2.5 Estabilidade natural

Foi acompanhada a estabilidade natural das amostras por um período de 6 meses, com medições semanais da separação de fase. As experiências do design foram acondicionadas em frascos de vidro transparente de 100 mL, altura 70 mm e diâmetro 45 mm, e a separação de fase foi medida semanalmente em milímetros. Na avaliação da estabilidade das experiências reproduzidas, para melhorar as condições do ensaio e aumentar a precisão da medida, as

amostras foram acondicionadas em tubos de vidro transparentes de 65 mL, altura 185 mm e diâmetro 20 mm, e a avaliação foi feita da mesma maneira, semanalmente por um período de 6 meses (figura 21). Os resultados obtidos foram tabelados e traçado gráfico de separação de água em milímetros *versus* tempo em semanas, para avaliação do perfil de estabilidade das amostras.



Figura 21. Avaliação da estabilidade natural das experiências

5.2.6 Estabilidade acelerada (Centrífuga Analítica)

5.2.6.1 Equipamento

As amostras também foram analisadas no equipamento Dispersion Analyser LUMiSizer. Este possui ampla aplicação na previsão de *shelf life*, otimização de fórmulas e processos, seleção de aditivos e controle de qualidade de produtos não-homogêneos como suspensões, dispersões e emulsões. Avaliação e quantificação da separação de fases, estabilidade e de fenômenos de alteração e migração de partículas como flotação, sedimentação, coalescência e agregação também podem ser investigados. Essa técnica apresenta grande vantagem frente ao método de observação visual direta de separação, estabilidade natural, pela redução significativa no tempo de análise e rápida obtenção do resultado, além da precisão da análise.

5.2.6.2 Princípio

As amostras das emulsões são analisadas quanto a sua estabilidade em centrífuga analítica através da detecção ótica de mudanças na transmissão de luz no infravermelho

próximo (NIR). É determinada a transmissão local em toda a extensão da amostra em intervalos de tempo pré-definidos durante a centrifugação, onde a posição da interface pode ser determinada com alta precisão, conforme mostrado na figura 22. A migração de partículas devido à força gravitacional ou mudança na distribuição do tamanho resulta na variação da concentração local de partículas, correspondendo a uma alteração de transmissão ⁵⁹.

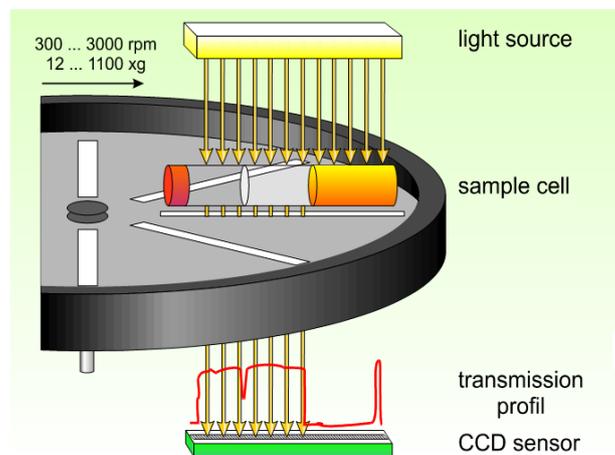


Figura 22. Esquema do perfil de transmissão temporal de uma determinada amostra durante o progresso da separação ⁶⁰

Pela lei de *Stokes*, se as partículas estão a movimentar-se verticalmente num fluido viscoso, devido ao seu próprio peso, pode-se calcular sua velocidade de sedimentação igualando a força de fricção com a força de gravidade. O processo de migração de partículas no campo gravitacional ou centrífugo é descrito pela equação:

$$V_s = \frac{2}{9} \frac{\Delta\rho \cdot r^2 \cdot g}{\eta} \text{ (Equação 5)}$$

Onde,

V_s é a velocidade de sedimentação das partículas,

$\Delta\rho$ é a diferença de densidade das partículas e do fluido,

r é o raio da esfera,

g é a aceleração da gravidade e

η é a viscosidade do fluido.

A região espectral do infravermelho próximo é o segmento do espectro eletromagnético entre 800 e 2.500 nm, onde as amostras apresentam absorvância muito menor do que na tradicional região do infravermelho médio, 2.500 a 50.000 nm. Dentre as vantagens do infravermelho próximo pode-se citar, detectores muito mais sensíveis, melhor análise quantitativa de amostras complexas em função da melhor definição de bandas sobrepostas, não absorção do vidro nesta região podendo-se utilizar células deste material, utilização de água como solvente por absorver fracamente nesta região espectral e obtenção *in situ* de espectros no NIR sem a necessidade de qualquer preparação das amostras⁶¹.

Na análise, a amostra é irradiada com NIR de comprimento de onda específico. No caso de amostras sólidas, a luz penetra na amostra e interage com a mesma, parte da luz é absorvida e parte é refletida. Na medida de amostras líquidas, a luz passa através da amostra e é refletida de volta pelo topo da célula onde se encontra a amostra. Esta combinação de transmissão e reflectância é conhecida como transfectância.

A lei de *Lambert-Beer*, também conhecida como lei de *Beer* ou lei de *Beer-Lambert-Bouguer* é uma relação empírica que relaciona a absorção de luz com as propriedades do material.

$$-\log \frac{I}{I_0} = A = \alpha lc \quad (\text{Equação 6})$$

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (\text{Equação 7})$$

Onde,

A é a absorvância,

I_0 é a intensidade da luz incidente,

I é a intensidade da luz uma vez tendo atravessado o meio,

α é o coeficiente de absorção ou a absorbtividade molar da substância,

l é a distância que a luz atravessa pelo meio,

c é a concentração de substância absorvente no meio,

λ é o comprimento de onda do feixe de luz e

k é o coeficiente de extinção.

Em resumo, a lei explica que há uma relação exponencial entre a transmissão de luz através de uma substância e a concentração da substância, assim como entre a transmissão e a

longitude do corpo que a luz atravessa. Conhecendo l e α , a concentração da substância pode ser deduzida a partir da quantidade de luz transmitida.

O valor do coeficiente de absorção α varia segundo os materiais absorventes e com o comprimento de onda para cada material em particular, devendo ser determinado experimentalmente.

A resolução do sensor permite detectar mudanças na posição da interface com uma resolução de 100 μm . A velocidade de clarificação e separação de fase pode ser calculada, onde velocidades de separação de 0,001 $\mu\text{m/s}$ podem ser detectadas com segurança.

5.2.6.3 Preparação das amostras

Para a determinação da estabilidade acelerada simultânea, 2 mL de amostra foram analisados em uma cubeta de vidro circular com dimensões de 1,2 cm de diâmetro e 8,3 cm de comprimento. A rotação utilizada na centrífuga foi de 3.000 rpm por um período de 21 horas. Comprimento de onda do NIR de 880 nm.

5.2.7 Tamanho de partícula (Centrífuga Analítica)

5.2.7.1 Equipamento

Medições simultâneas das amostras foram tomadas no analisador de estabilidade Dispersion Analyser LUMiSizer. Este equipamento apresenta alta resolução na determinação do tamanho de partícula de 100-300 nm.

5.2.7.2 Princípio

A concentração das partículas é calculada pela lei de *Lambert-Beer* e o coeficiente de extinção é determinado por experimentos ou pela teoria de *Mie*, que relaciona medidas de turbidez com o número, tamanho e constante ótica de partículas esféricas suspensas. A teoria de *Mie* é aplicada a sistemas polidispersos onde a turbidez em um dado comprimento de onda é relacionada com o tamanho da partícula.

$$\tau(\lambda) = \frac{3Cl \int_0^{\infty} D^2 Q(\alpha, m) f(D) dD}{2\rho \int_0^{\infty} D^3 f(D) dD} \quad (\text{Equação 8})$$

Onde,

C é a concentração do polímero na solução,

l é o caminho da célula,

ρ é a densidade da partícula,

D é o diâmetro da partícula,

$Q(\alpha, m)$ é o coeficiente de extinção,

$f(D)$ é a frequência de distribuição dos tamanhos de partículas e

λ é o comprimento de onda do feixe de luz.

É necessário conhecer o índice de refração do material em estudo e os parâmetros n_r , magnitude do índice de refração entre a partícula e o meio, e α , parâmetro de tamanho em função do raio da partícula, comprimento de onda e índice de refração do meio.

$$n_r = \eta_{particula} / \eta_{meio} \quad (\text{Equação 9})$$

$$\alpha = 2\pi r / (\lambda / \eta_{meio}) \quad (\text{Equação 10})$$

5.2.7.3 Preparação das amostras

Para a determinação do tamanho de partícula das emulsões, 1,4 mL de solução a 25% de sólidos da amostra em água foi analisada em uma cubeta de vidro quadrática de 10 mm. A rotação utilizada na centrífuga foi de 3.000 rpm por um período de 21 horas. Comprimento de onda do NIR de 880 nm.

5.2.8 Tamanho de partícula (DLS)

5.2.8.1 Equipamento

As medidas de espalhamento de luz foram realizadas em um equipamento Brookhaven Laser Light Scattering (BI-200 SM Goniometer, versão 2.0). Fonte de luz monocromática laser He-Ne de 632,8 nm, com potência de 15 mW. O sistema possui uma fotomultiplicadora ligada a um discriminador e amplificador de sinal e também porta amostra apropriado às cubetas óticas imersas em decalina.

5.2.8.2 Princípio

A espectroscopia de espalhamento de luz é uma técnica não destrutiva para o estudo de soluções de polímeros, biopolímeros, suspensões coloidais, sistemas micelares e nanopartículas. Por tratar-se de uma metodologia que utiliza luz visível como fonte de energia e ângulos de observação para detecção da luz espalhada, pode-se dimensionar partículas em solução ou suspensão com tamanhos entre 2 nm e 500 nm.

O princípio da técnica de determinação de tamanho de partícula por espalhamento de luz está relacionado com a interação da radiação visível com a matéria. A onda eletromagnética que incide sobre uma partícula provoca um processo de polarização na direção do campo elétrico da onda incidente. Esta polarização oscila com a mesma frequência da radiação incidente, servindo como uma fonte que espalha, em todas as direções, pequenas quantidades de radiação.

No experimento de LS (figura 23), a radiação incidente na amostra apresenta um vetor de onda k_i paralelo a direção de propagação, com magnitude de $2\pi/\lambda_0$, onde λ_0 é o comprimento de onda da luz incidente. A frequência de onda da luz espalhada k_e é igual, ou muito próxima, a frequência da radiação incidente. Esta radiação espalhada é conhecida por espalhamento *Rayleigh*, desde que a dimensão da partícula analisada seja bem menor do que λ_0 . A partir de k_i e k_e define-se o vetor de espalhamento q . O ângulo de espalhamento θ e o índice de refração do solvente onde as partículas estão imersas n_0 devem ser levados em conta, uma vez que este muda o comprimento de onda da luz incidente comparado com o valor no ar. O vetor de espalhamento é então definido pela equação:

$$q = \frac{4\pi n_0}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (\text{Equação 11})$$

O vetor de espalhamento permite a observação de objetos, com maior ou menor nitidez, dependendo da sua magnitude. Quanto menor o valor de q , menor a magnificação da estrutura observada, menor a resolução e maior o tamanho da partícula em observação.

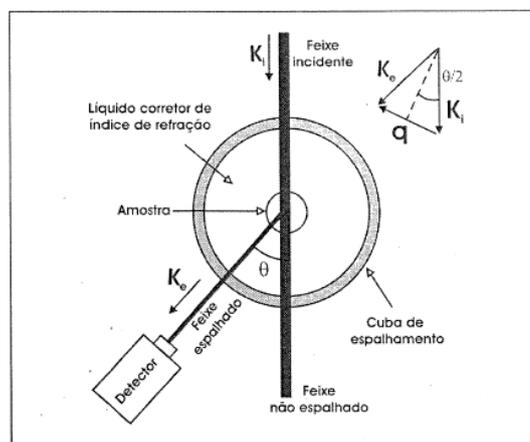


Figura 23. Geometria básica de um experimento de espalhamento de luz ⁶²

Pelas técnicas de espalhamento de luz estático, SLS, e dinâmico, DLS, para os mais diversos sistemas poliméricos, podem ser determinados a massa molecular ponderal média M_w , o raio de giro R_g , o segundo coeficiente virial A_2 , o coeficiente de difusão D e o raio hidrodinâmico R_h . Combinando-se os resultados de espalhamento de luz estático e dinâmico, através do cálculo do parâmetro sensível a forma ρ , a forma da partícula espalhante pode ser estimada.

$$\rho = R_g/R_h \quad (\text{Equação 12})$$

O valor deste parâmetro adimensional indica a topologia da partícula espalhante, principalmente para partículas de 20-100 nm, levando à definição estrutural do sistema em estudo (tabela X). Informações a respeito do ordenamento de estruturas em solução e da distribuição de tamanhos dos agregados formados também poderão ser obtidas.

Tabela X. Valores de ρ para partículas com topologias típicas⁶²

Topologia	ρ
Esfera rígida homogênea	0,774
Novelo aleatório monodisperso (condição teta)	1,504
Esfera oca	1,0
Microgel	0,3-0,5
Bastão rígido	> 2

Na técnica de espalhamento de luz dinâmico, medem-se flutuações no tempo da intensidade da luz espalhada, causada pelos movimentos das partículas em solução. As flutuações na intensidade da luz espalhada estão diretamente relacionadas com o movimento *Browniano*. A técnica é eficaz para detectar flutuações temporais na intensidade da luz espalhada, devido a flutuações de concentração e densidade na amostra. O número de fótons que entra no detector é gravado e analisado por meio de um correlador digital. O sinal da radiação é adquirido na forma de uma função de correlação temporal⁶².

5.2.8.3 Preparação das amostras

As amostras de emulsões foram diluídas infinitamente em água, onde uma pequena gota da solução mãe de emulsão foi adicionada em, aproximadamente, 40 mL de água destilada. A amostra padrão, STD2, foi diluída da mesma maneira descrita empregando tolueno.

As amostras diluídas foram filtradas com o auxílio de uma seringa e filtro de membrana porosa adequado para cubetas óticas, previamente limpas com acetona. Utilizados filtros Millipore de 0,45 μm (celulósico hidrofílico RC-045) para as emulsões e hidrofóbico para a amostra padrão com solvente orgânico. As análises foram realizadas mantendo o ângulo de observação da luz espalhada θ , de 90°, e temperatura de 21°C através de banho termostático.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 SÍNTESE E NEUTRALIZAÇÃO DO POLÍMERO ALQUÍDICO

Na tabela XI são apresentados os resultados relativos à preparação dos polímeros alquídicos com acidez 14-16 mg KOH/g sólidos (IA15 e IA15B), posteriormente neutralizados com solução saturada de KOH, 5-6 mg KOH/g sólidos (IA5, IA5B e IA5C) e 1-2 mg KOH/g sólidos (IA2). Os polímeros IA5C e IA2 foram preparados e avaliados somente no segundo design de experimentos.

Os polímeros alquídicos sintetizados foram caracterizados quanto ao teor de hidroxila, não-voláteis, viscosidade e cor Gardner, índice de acidez e massa molecular. Além dos resultados de caracterização, são apresentados dados teóricos de *R* e teor de hidroxila, referentes a cada um dos polímeros sintetizados.

Tabela XI. Dados relativos aos polímeros alquídicos sintetizados ^{a)}

Polímero alquídico	IA15	IA15B	IA5	IA5B	IA5C	IA2
<i>R</i> (relação equivalentes polióis/poliácidos)	1,16	1,16	1,24	1,24	1,24	1,26
% hidroxila/sólidos (teórico)	2,0	2,1	2,6	2,6	2,6	2,7
% hidroxila/sólidos (determinado)	2,2	2,2	2,6	2,5	2,8	2,5
% não-voláteis	50,3	50,3	50,0	50,5	49,7	49,6
Viscosidade Gardner (25°C)	<u>V-W</u>	<u>V-W</u>	<u>V-W</u>	<u>W-X</u>	<u>W-X</u>	<u>W-X</u>
Índice de acidez (mg KOH/g sólidos)	14,1	16,5	5,5	5,6	5,5	1,5
Índice de acidez após neutralização	4,5	5,8	-	-	-	-
Cor Gardner	<u>3-4</u>	<u>4-5</u>	3-4	<u>3-4</u>	4-5	3-4
Mn (g/mol) ^{b)}	nd	3.484	4.019	4.875	5.150	5.045
Índice de polidispersão (Mw/Mn) ^{b)}	nd	18	35	26	23	30

a) Testes realizados nas amostras diluídas a 50% sólidos em aguarrás

b) Resultados de massa molecular e índice de polidispersão das amostras IA5C e IA2 obtidos separadamente da série de polímeros

No mesmo teor de não-voláteis, a experiência IA15B apresentou viscosidade Gardner ligeiramente inferior e índice de acidez maior, o que indica uma menor conversão e a interrupção da reação de esterificação um pouco antes da experiência IA15. Esta diferença é

aceitável e está dentro das variações encontradas para o ponto de parada especificado de viscosidade Gardner V-W. Com base nestes resultados, pode-se afirmar que os polímeros IA15 e IA15B apresentaram boa reprodutibilidade, considerando os controles utilizados na indústria de tintas.

As experiências preparadas com pequeno ajuste na relação R (eq polióis/eq poliácidos) e praticamente mesma composição monomérica dos polímeros IA15 e IA15B (experiências IA5, IA5B e IA5C) também apresentaram boa reprodutibilidade no processo de preparação. A experiência IA5B apresentou viscosidade Gardner levemente superior, dado que concorda com o resultado de massa molecular obtida, quando comparada a experiência IA5. Alto índice de polidispersão é normalmente obtido para estes processos de polimerização e a diferença entre as experiências não é significativa, tendo em vista a polimerização com matéria-prima de origem vegetal em teor expressivo e a obtenção do polímero a partir da reação de alcoólise.

Comparando as experiências IA15/IA15B com as experiências IA5/IA5B/IA5C e IA2, foi verificada semelhança nos resultados de viscosidade Gardner. De acordo com os experimentos realizados por Wang e Jones ⁵¹, viscosidades mais altas dificultam o processo de emulsificação levando a maiores tamanhos de partícula e, conseqüentemente, uma pior estabilidade. Este efeito não foi observado nos experimentos realizados, comprovando que não houve influência da diferença da viscosidade entre os polímeros sintetizados na preparação das emulsões.

A massa molecular de resinas alquídicas utilizadas para a preparação de emulsões citada na literatura ⁵² varia, usualmente, de 2.000 a 8.000 g/mol. Os polímeros sintetizados apresentaram massa molecular variando de 4.000 a 5.000 g/mol, com exceção do IA15B que apresentou uma massa molecular um pouco inferior, na ordem de 3.500 g/mol.

Para manter a viscosidade e massa molecular dos experimentos com a redução da acidez, foi necessário ajustar a composição monomérica, aumentando o valor de R e, conseqüentemente, aumentando o teor de hidroxila dos polímeros, o que aumenta sua hidrofiliçidade. A acidez e teor de hidroxila são as características que diferem nos experimentos e seu efeito será avaliado na preparação e estabilidade das emulsões. Em função da diferença de polaridade, o principal objetivo é avaliar o efeito da solubilidade dos emulsionantes nestas resinas alquídicas e, conseqüentemente, nas emulsões preparadas.

6.2 DESIGN DE EXPERIMENTOS

Uma série de experimentos para avaliar a melhor condição de emulsificação do polímero alquídic com índice de acidez de 14-16 mg KOH/g sólidos foi preparada. Na tabela XII são apresentados os resultados das experiências no fatorial completo 2^3 com ponto central e duplicatas.

As variáveis estudadas foram teor de emulsionantes/resina (A), teor de emulsionante não iônico (B) e neutralização ou não do polímero com solução saturada de KOH (C). As respostas avaliadas foram aspecto da emulsão e estabilidade após 6 meses. Para o aspecto da emulsão, atribuída nota zero para emulsões com separação imediata e nota 10 para emulsões com aspecto homogêneo no momento da preparação. Na avaliação de estabilidade após 6 meses, no caso de emulsões com separação imediata no momento da preparação e após 1 semana, atribuído o valor de 27 mm que é a quantidade máxima de água separada na condição do ensaio.

É de conhecimento prático que qualquer intensificação mecânica resulta em emulsões mais estáveis, seja este aumento através de uma maior energia fornecida ao sistema ou pelos parâmetros dos aparatos utilizados⁴³. O desenho e dimensões do vaso de emulsificação e do agitador, bem como a taxa de adição da água e controle da homogeneização durante este processo, são de extrema importância para a boa estabilidade da emulsão formada. Mesmo com este conhecimento prévio, neste estudo, variáveis de processo não foram incluídas nas avaliações. Em experimentos reportados na literatura³⁷, uma homogênea agitação através de todo o sistema é chave para a obtenção de uma estreita distribuição e pequeno tamanho de partícula. Esta foi uma deficiência observada no decorrer da preparação das experiências do design.

Foi utilizado o programa estatístico *Design Expert 5* e aplicada a análise de variância ANOVA para avaliação do efeito das variáveis A, B e C nas respostas aspecto da emulsão e estabilidade após 6 meses.

Tabela XII. Variáveis estudadas e respostas das experiências preparadas no design ^{a)}

RUN	A^{b)}	B^{b)}	C^{b)}	Aspecto da emulsão	Nota	Estabilidade após 6 meses (mm água)
1	5	20	não	separação imediata	0	27
14	5	20	não	separação imediata	0	27
16	10	20	não	separação imediata	0	27
9	10	20	não	separação imediata	0	27
4	5	80	não	homogêneo	10	13
10	5	80	não	homogêneo	10	13
2	10	80	não	homogêneo	10	11
5	10	80	não	homogêneo	10	14
6	5	20	sim	separação imediata	0	27
13	5	20	sim	separação imediata	0	27
7	10	20	sim	separação imediata	0	27
11	10	20	sim	separação imediata	0	27
20	5	80	sim	separação imediata (menor)	2	27
19	5	80	sim	separação imediata (menor)	2	27
17	10	80	sim	separação imediata (menor)	2	27
3	10	80	sim	separação imediata (menor)	2	27
12	7,5	50	não	separação após 1 semana	8	27
18	7,5	50	não	separação após 1 semana	8	27
8	7,5	50	sim	separação imediata (menor)	2	27
15	7,5	50	sim	separação imediata (menor)	2	27

a) Experiências preparadas utilizando o mesmo polímero alquídico, IA15, e mesmas amostras de emulsionantes

b) A (teor de emulsionantes/resina), B (teor de emulsionante não iônico), C (neutralização ou não do polímero com solução saturada de KOH)

Para a resposta aspecto da emulsão, o valor estatístico do teste F, *F value*, para o modelo proposto é de 476,25 e a probabilidade, *P value*, < 0,0001, ou seja, o modelo é válido e os resultados são estatisticamente significativos, com um intervalo de confiança superior a 99%. Para uma variável ser representativa, o nível de significância, *P value*, deve ser menor ou em torno de 0,05, o que equivale a um intervalo de confiança de 95%.

Para a segunda resposta estudada, estabilidade da emulsão após 6 meses, o valor estatístico do teste F para o modelo é de 62,67 e a probabilidade < 0,0001. O modelo também é válido e os resultados são estatisticamente significativos.

Para as duas respostas estudadas, a hipótese nula é rejeitada e existem evidências de diferenças significativas entre os tratamentos ao nível de significância de 0,05.

Os valores do coeficiente de correlação R^2 , *R-Squared*, de 0,9896 para aspecto da emulsão e 0,9261 para a estabilidade após 6 meses é capaz de explicar cerca de 99% e 93% da variabilidade dos valores observados, o que é um excelente nível de ajuste.

Pelos gráficos de probabilidade semi-normal, *Half Normal plot* (figura 24), foram identificadas as variáveis e interações importantes do delineamento proposto, bem como as variáveis não importantes. Para as duas respostas estudadas, aspecto da emulsão e estabilidade após 6 meses, as variáveis B (teor de emulsionante não iônico), C (neutralização com solução saturada de KOH) e a interação BC são os efeitos de maior significância. Já a variável A (% emulsionantes/resina) e as interações AB, AC e ABC não são significantes.

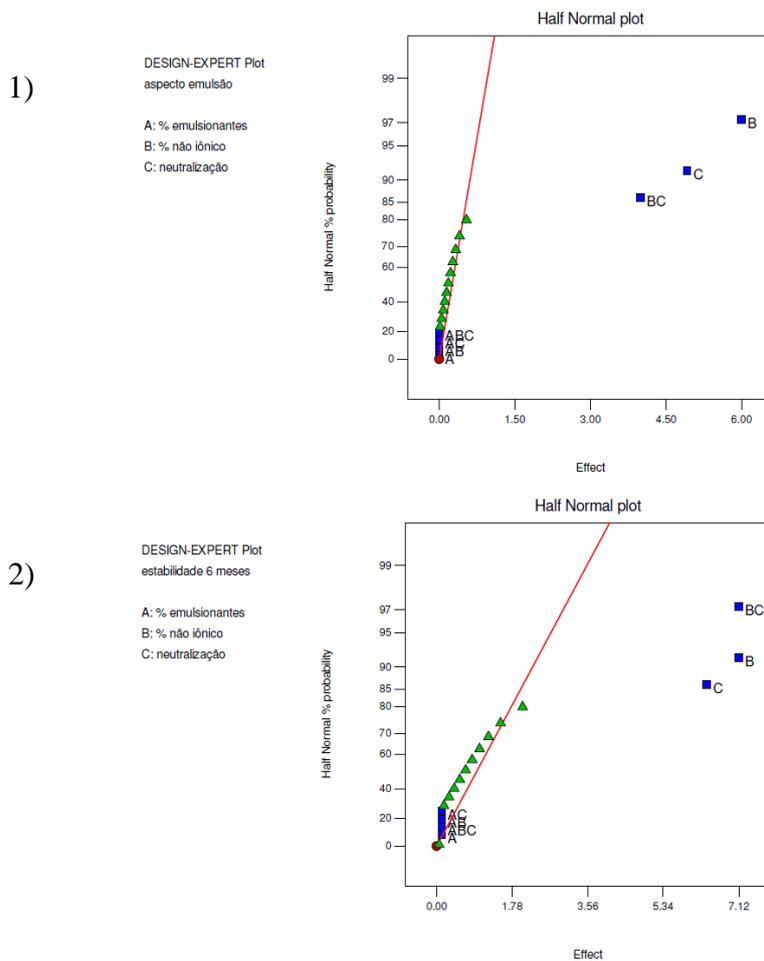


Figura 24. *Half Normal plot*, 1) aspecto da emulsão e 2) estabilidade após 6 meses

Os gráficos de efeito, *Effect Graph* (figuras 25, 26 e 27), ilustram a influência de cada uma das variáveis nos níveis avaliados no delineamento, baixo (-) e alto (+), para as respostas estudadas. Na figura 25, foi verificada a não influência da variável A no aspecto e estabilidade da emulsão tanto no nível baixo, 5% emulsionantes/resina, quanto no nível alto, 10% emulsionantes/resina.

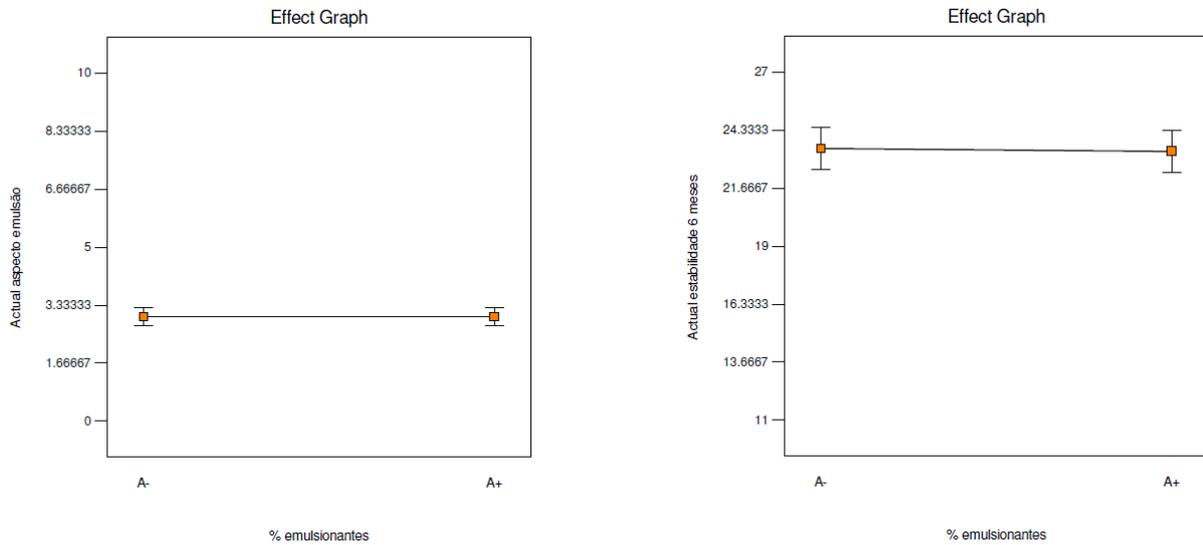


Figura 25. Efeito da variável A (% emulsionantes/resina) para as respostas aspecto da emulsão e estabilidade após 6 meses

Para a variável B (teor de emulsionante não iônico), foi observado para o nível alto, 80%, um melhor aspecto e melhor estabilidade da emulsão. Para o nível baixo, 20%, foi obtida nota zero para aspecto da emulsão e separação máxima de 27 mm de água, o que indica resultado não satisfatório para as duas respostas.

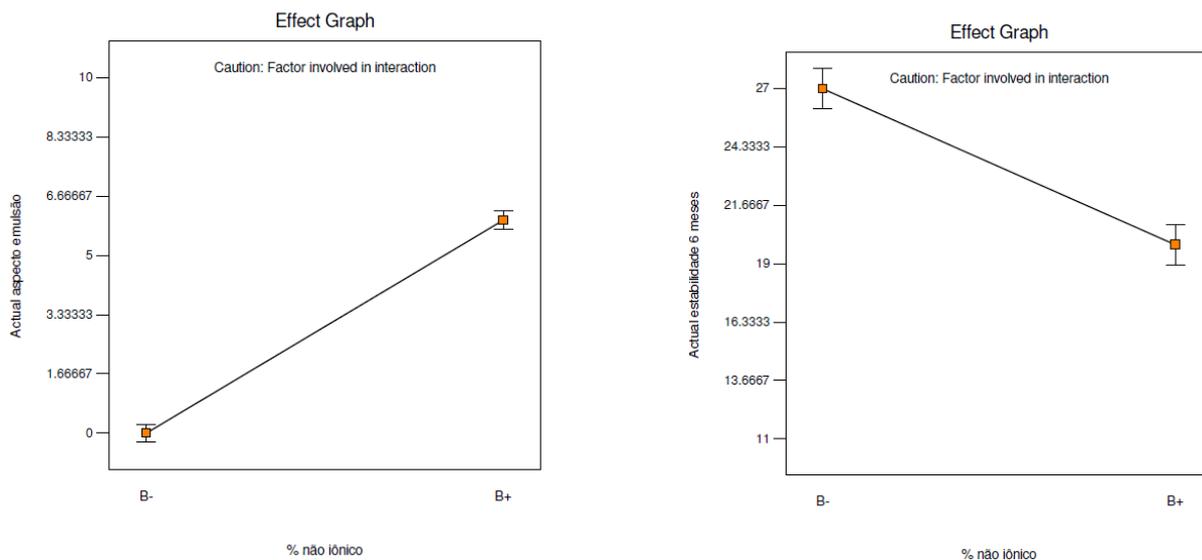


Figura 26. Efeito da variável B (teor de emulsionante não iônico) para as respostas aspecto da emulsão e estabilidade após 6 meses

Foi verificado nos experimentos que a neutralização com solução saturada de KOH piora o aspecto e a estabilidade da emulsão. No nível baixo, com polímero não neutralizado, foram obtidos os melhores resultados de aspecto e estabilidade.

Em todas as experiências neutralizadas com KOH foi observada turvação, provavelmente, pela formação de sal insolúvel no meio. Ao contrário do observado na literatura ¹³, a neutralização da resina alquídica do design com solução de KOH não teve um efeito positivo na formação da emulsão. Esta técnica é bastante utilizada para ajustar o pH próximo a 7 antes do processo de emulsificação, sendo citado por Weissenborn e Moitiejauskaite ¹³ como o parâmetro mais importante no processo de emulsificação de uma resina alquídica curta em óleo. Nos trabalhos de Akbarinezhad et al ⁵, foi observado que uma maior extensão na neutralização do polímero levou a um aumento de pH e redução no tamanho de partícula da resina em água.

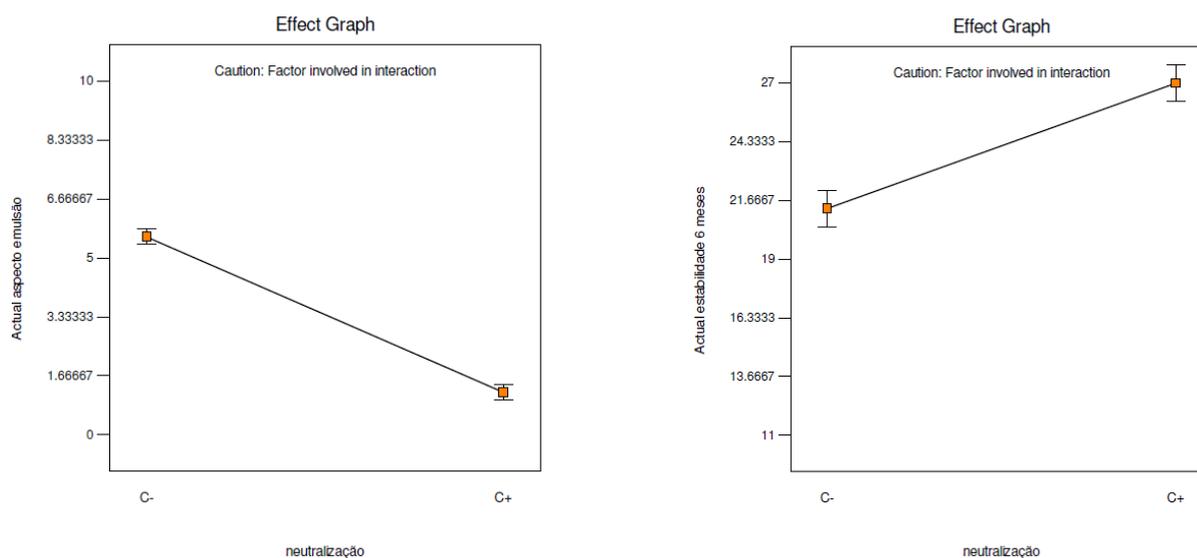


Figura 27. Efeito da variável C (neutralização com solução saturada de KOH) para as respostas aspecto da emulsão e estabilidade após 6 meses

Dentre os efeitos de maior significância no delineamento, a interação BC confirma os resultados das variáveis B e C isoladas. Tanto para o aspecto da emulsão quanto para a estabilidade após 6 meses, a combinação dos níveis B+ (80% de emulsionante não iônico) e C- (polímero não neutralizado) levam aos melhores resultados das respostas estudadas.

A combinação das variáveis BC nos níveis B- (20% de emulsionante não iônico) com C- (polímero não neutralizado) e C+ (polímero neutralizado), levam a resultados não satisfatórios para aspecto e estabilidade da emulsão, conforme apresentado na figura 28.

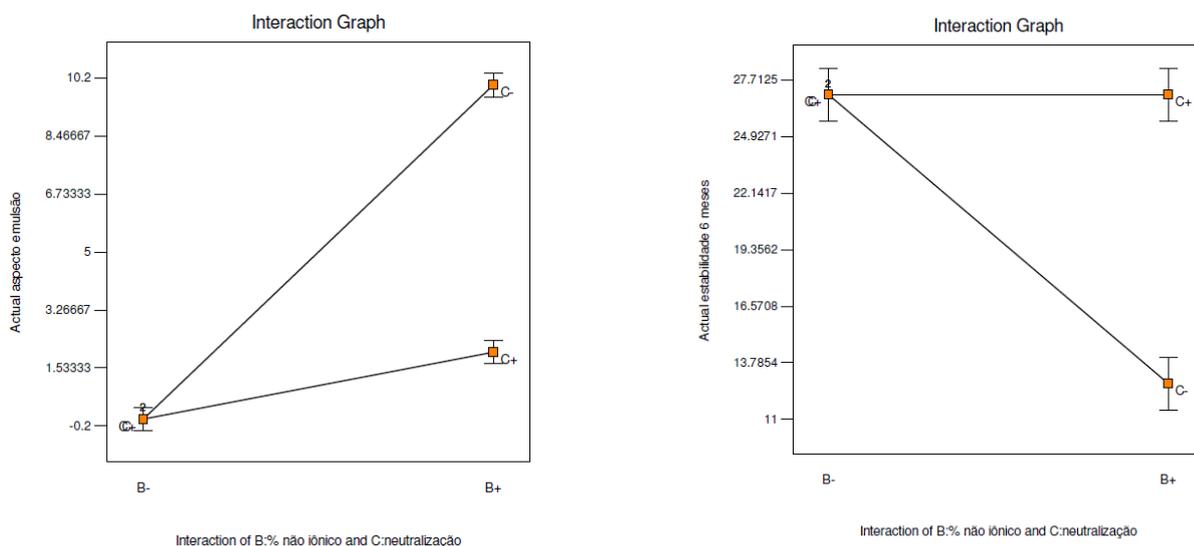


Figura 28. Interação das variáveis B (teor de emulsionante não iônico) e C (neutralização com solução saturada de KOH) para as respostas aspecto da emulsão e estabilidade após 6 meses

Analisando todas as variáveis e níveis propostos no delineamento e as respostas obtidas, os experimentos RUN4/10 e RUN2/5 apresentaram os melhores resultados de aspecto e estabilidade após 6 meses. São, respectivamente, experimento/reprodução preparados com 80% de emulsionante não iônico, com polímero não neutralizado e nos teores de 5% e 10% de emulsionantes/resina.

As emulsões preparadas no delineamento que apresentaram aspecto homogêneo foram caracterizadas quanto à viscosidade Brookfield, pH e teor de não-voláteis, os resultados são apresentados na tabela XIII.

Tabela XIII. Viscosidade, pH e não-voláteis das experiências preparadas no design

RUN	A ^{a)}	B ^{a)}	C ^{a)}	Viscosidade Brookfield	pH	% não-voláteis
4	5	80	não	5.047 cP	3,3	51,1
10	5	80	não	5.500 cP	3,1	51,0
2	10	80	não	3.200 cP	3,1	52,0
5	10	80	não	4.000 cP	3,1	53,0

a) A (teor de emulsionantes/resina), B (teor de emulsionante não iônico), C (neutralização ou não do polímero com solução saturada de KOH)

Foi verificado que quanto maior o teor de emulsionantes/resina menor a viscosidade da emulsão. Não foram observadas diferenças significativas entre os resultados de pH. Em relação ao % não-voláteis, a experiência RUN5 apresentou 1% a mais de sólidos quando comparada a sua reprodução RUN2, o que acarretou uma viscosidade Brookfield superior.

Com base nos resultados apresentados, as experiências RUN4, RUN10, RUN2, RUN5 foram reproduzidas, para a realização de testes complementares. Foram incluídas nas avaliações, a emulsão preparada com polímero alquídico de baixa acidez e sua reprodução, EIA5 e EIA5B, e dois padrões de mercado de resina alquídica emulsionada em água, STD1 e STD2. Na tabela XIV são apresentados os resultados de caracterização das experiências reproduzidas.

Tabela XIV. Viscosidade, pH e não-voláteis das experiências reproduzidas

RUN	A^{a)}	B^{a)}	C^{a)}	Viscosidade Brookfield	pH	% não-voláteis
4B	5	80	não	5.500 cP	3,2	50,8
10B	5	80	não	5.150 cP	3,2	51,2
2B	10	80	não	3.300 cP	3,3	51,9
5B	10	80	não	3.767 cP	3,2	51,8
EIA5	10	80	não	11.233 cP	3,8	52,1
EIA5B	10	80	não	11.800 cP	3,7	52,2
STD1	-	-	-	330 cP	5,2	55,4
STD2	-	-	-	3.417 cP	4,5	35,1

a) A (teor de emulsionantes/resina), B (teor de emulsionante não iônico), C (neutralização ou não do polímero com solução saturada de KOH)

b) Experiências RUN4B, RUN10B, RUN2B, RUN5B, preparadas utilizando o mesmo polímero alquídico, IA15B, com índice de acidez 14-16 mg KOH/g sólidos

c) Experiências EIA5 e EIA5B preparadas utilizando o mesmo polímero alquídico, IA5B, índice de acidez 5-6 mg KOH/g sólidos

d) Em todas as experiências foram empregadas as mesmas amostras de emulsionantes

Os resultados obtidos anteriormente (Design Fatorial) para as experiências RUN4, RUN10, RUN2 e RUN5 foram confirmados. Novamente, foi observada menor viscosidade para as experiências RUN2 e RUN5, com 10% emulsionantes/resina, frente às experiências RUN4 e RUN10, com 5% emulsionantes/resina.

Analisando os resultados para as experiências EIA5 e EIA5B, foi observado um incremento significativo na viscosidade quando comparadas as reproduções das experiências do design. Esta diferença está associada ao menor índice de acidez do polímero alquídico utilizado na preparação destas emulsões, 5-6 mg KOH/g sólidos frente a 14-16 mg KOH/g sólidos das experiências do design e, conseqüentemente, ao maior pH destas experiências. O maior teor de hidroxila também pode contribuir para uma maior viscosidade, já que a maior hidrofiliçidade do polímero altera seu HLB e sua afinidade com os emulsionantes.

Os padrões de mercado STD1 e STD2 apresentaram características significativamente distintas das demais experiências avaliadas. O STD1, na mesma faixa de teor de não-voláteis, apresenta uma viscosidade Brookfield bem mais baixa e o pH mais alto da série de emulsões avaliadas. Já o STD2, apesar da viscosidade Brookfield na ordem de 3.400 cP, apresenta sólidos 15% mais baixo que as experiências do design, o que acaba mascarando a real viscosidade da emulsão na mesma faixa de teor de não-voláteis.

O pH do STD2 é intermediário ao STD1 e as demais experiências avaliadas. Em estudos realizados em sistemas híbridos de emulsões alquídicas e látices acrílicos ⁹, foi verificada uma relação entre o pH e o tamanho de partícula da alquídica. Com o aumento do pH foi observada uma redução no tamanho de partícula devido a um aumento na estabilização eletrostática. Este comportamento pode ser explicado se as cadeias poliméricas de alquídica contém grupos carboxílicos que, desprotonados a um pH elevado, podem as estabilizar eletrostaticamente.

Conforme explicado por Ostberg e Bergenstahl ⁵⁴, gotículas de emulsão de resinas alquídicas de baixa viscosidade deformam mais facilmente com a aproximação de outras gotículas, apresentando uma menor coalescência. Esta pode ser uma das razões para o STD1 apresentar a melhor estabilidade da série de emulsões avaliadas.

6.2.1 Estabilidade natural e acelerada

A estabilidade natural das emulsões por um período de 6 meses, com medições semanais da separação de água, foi avaliada conforme figura 29. Para correlacionar os experimentos com as variáveis estudadas, foi adicionada descrição a legenda. Exemplo, E5.80.15, emulsão preparada com 5% de emulsionantes/resina sendo deste total 80% de emulsionante não-iônico e empregado polímero com índice de acidez 15 mg KOH/g sólidos.

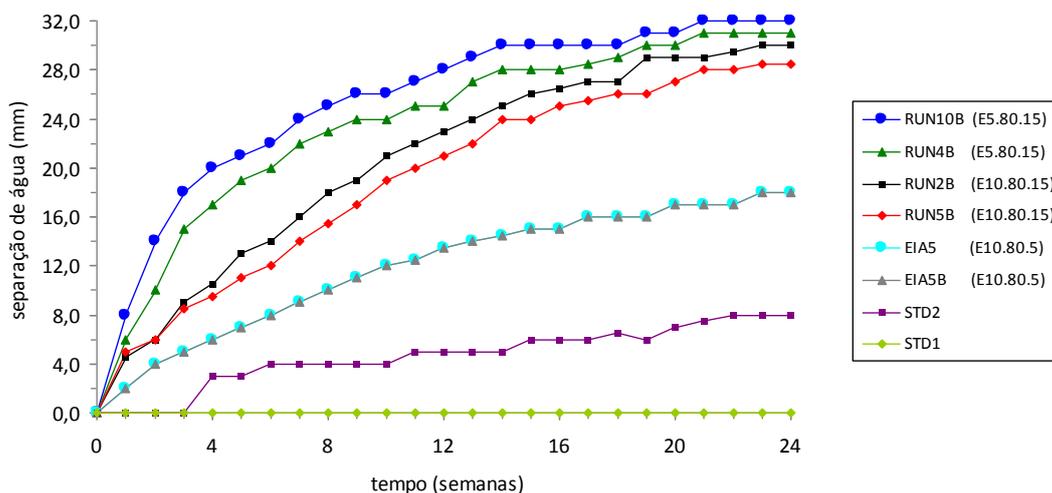


Figura 29. Estabilidade natural das emulsões reproduzidas do design, emulsões preparadas com polímero de baixo índice de acidez e padrões de emulsões de mercado

As experiências RUN2B/5B, com 10% emulsionantes/resina, apresentaram uma estabilidade natural superior às experiências RUN4B/10B, com 5% emulsionantes/resina, conforme esperado. Importante salientar que a variação medida em milímetros de separação de água entre estas experiências, após 6 meses de ensaio, foi de 29 a 32 mm, uma variação pequena quando comparada a diferença de 5% no teor de emulsionantes empregado. Este resultado, associado à rápida separação de água inicial observada, indica a necessidade de melhorar as condições do processo de incorporação da água na preparação das emulsões. Mesmo com a pequena variação de separação de água entre as experiências RUN2B/5B e RUN4B/10B, é possível observar uma separação mais lenta para as experiências RUN2B/5B, preparadas com maior teor de emulsionantes.

Quando analisamos o comportamento das emulsões EIA5/EIA5B, frente às experiências reproduzidas do design, verificamos que o menor índice de acidez (e maior teor de hidroxila) do polímero alquídico empregado levou a uma melhor estabilidade da emulsão.

O comportamento observado para os padrões de mercado confirmam os resultados das experiências EIA5/EIA5B, quanto maior o pH, maior a estabilidade da emulsão. O STD2, com pH 4,5, apresentou a menor separação de água da série de experimentos, 8 mm de água após 6 meses, e o STD1, com pH 5,2, não foi observada separação de água no período avaliado.

Com o objetivo de obter os resultados de estabilidade mais rapidamente e avaliar a correlação entre a estabilidade acelerada e natural, as experiências RUN2B/5B, EIA5/EIA5B

e os padrões de mercado STD1 e STD2 foram analisados quanto a sua estabilidade em centrifuga analítica. Os resultados de estabilidade acelerada são apresentados na tabela XV.

Tabela XV. Estabilidade acelerada determinada em centrífuga analítica

RUN	Estabilidade acelerada
5B	½ semana
2B	1 ½ semanas
EIA5	2 semanas
EIA5B	2 semanas
STD2	2 ½ meses
STD1	4 meses

Uma coerência entre a técnica tradicional empregada na indústria de observação visual direta da separação, teste do tubo, frente à determinação acelerada da estabilidade foi verificada. Tal concordância no estudo apresentado é de extrema importância nos trabalhos de desenvolvimento de produto, otimização de processos e previsão de *shelf life*, tendo em vista a constante necessidade de redução de tempo e recursos envolvidos nos ensaios realizados.

6.2.2 Tamanho de partícula

O tamanho de partícula e o índice de polidispersão das emulsões em estudo foram determinados no analisador de estabilidade Dispersion Analyser LUMiSizer. Na tabela XVI é apresentado um resumo dos resultados obtidos para as amostras.

Os resultados de tamanho de partícula determinados por esta técnica concordam com os resultados de estabilidade natural, acompanhados por um período de 6 meses, apresentados na figura 29. A emulsão RUN10, com maior tamanho de partícula da série, apresentou o pior resultado de estabilidade. Já o STD1, com menor tamanho de partícula, apresentou o melhor resultado de estabilidade. A mesma relação dos resultados de tamanho de partícula e estabilidade foi observada para as demais experiências. Os resultados concordam com o observado nos experimentos de Ostberg, Bergenstahl e Hulden⁵⁷, onde a redução do tamanho de partícula levou a experimentos com maior estabilidade. Esta relação é de grande importância, tendo em vista o rápido resultado obtido na centrífuga analítica frente ao longo período de avaliação da estabilidade natural.

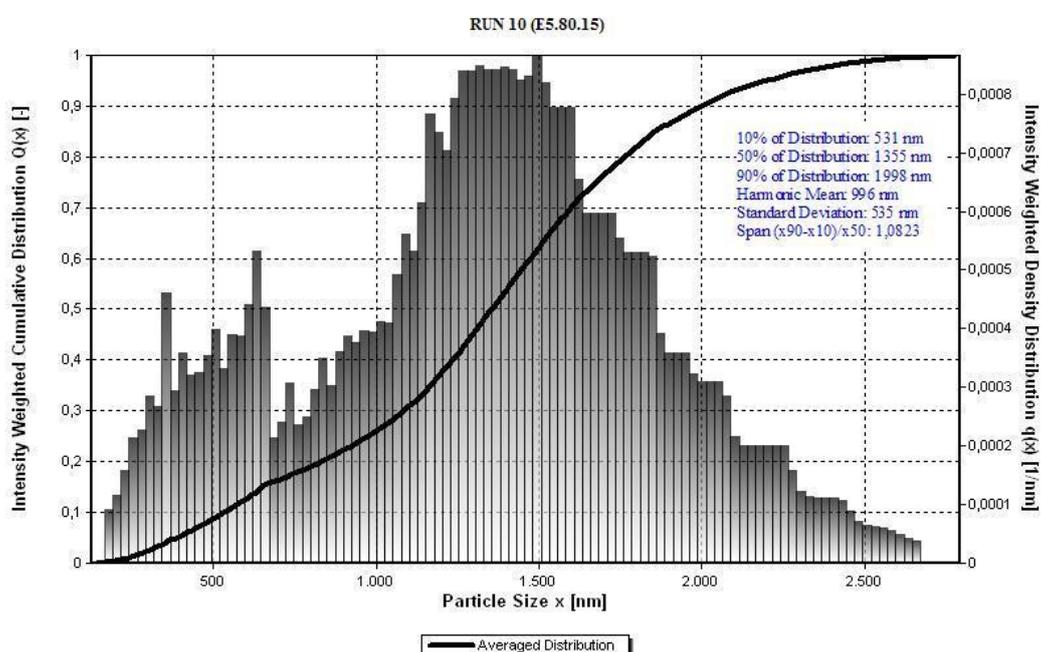
Tabela XVI. Diâmetro médio e índice de polidispersão das partículas em centrífuga analítica

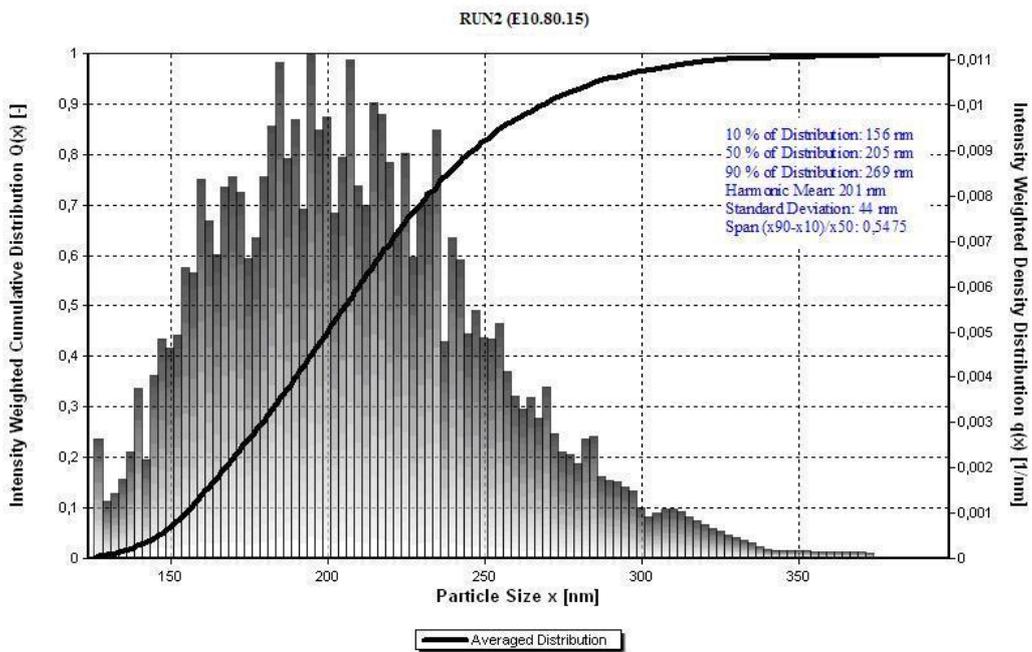
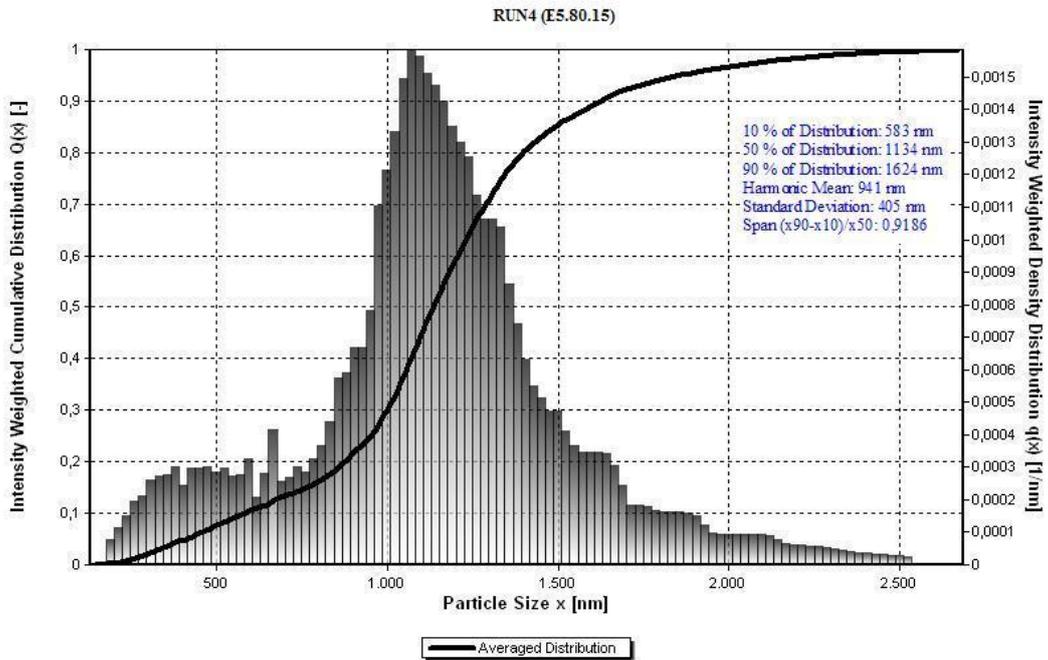
RUN	A ^{a)}	B ^{a)}	C ^{a)}	Diâmetro médio de partículas (nm)	Índice de polidispersão (Span) ^{b)}
10	5	80	não	996	1,08
4	5	80	não	941	0,92
2	10	80	não	201	0,55
5	10	80	não	170	0,37
EIA5	10	80	não	153	0,91
EIA5B	10	80	não	136	0,88
STD2	-	-	-	184	1,13
STD1	-	-	-	95	0,50

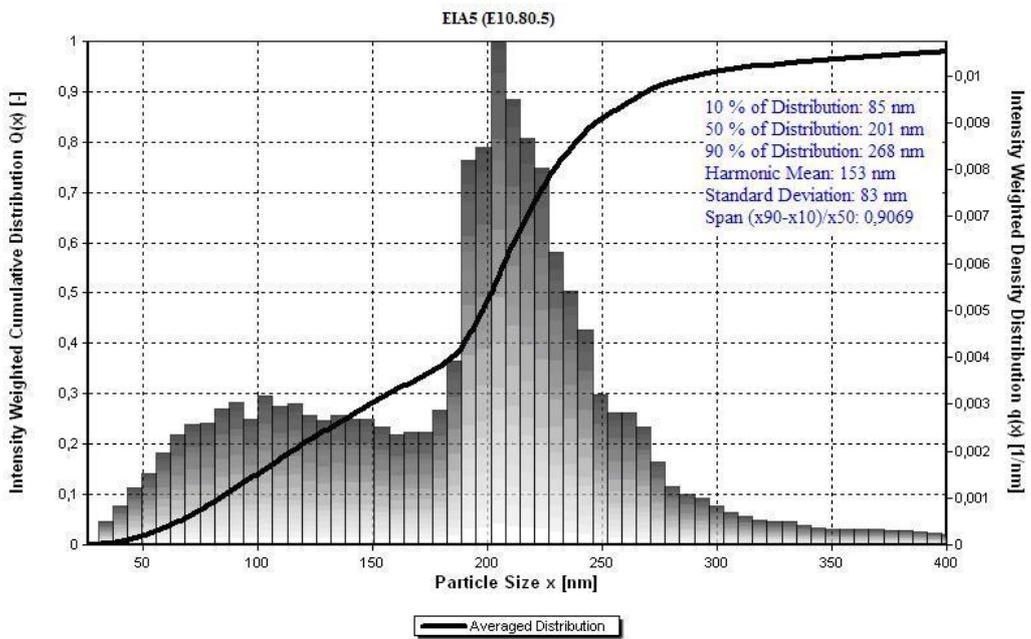
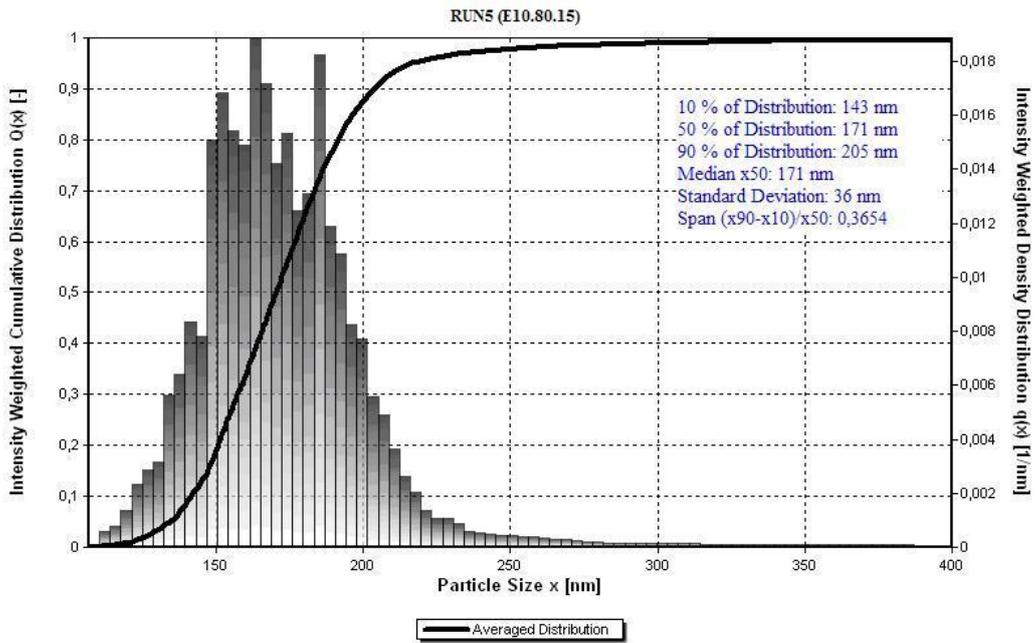
a) A (teor de emulsionantes/resina), B (teor de emulsionante não iônico), C (neutralização ou não do polímero com solução saturada de KOH)

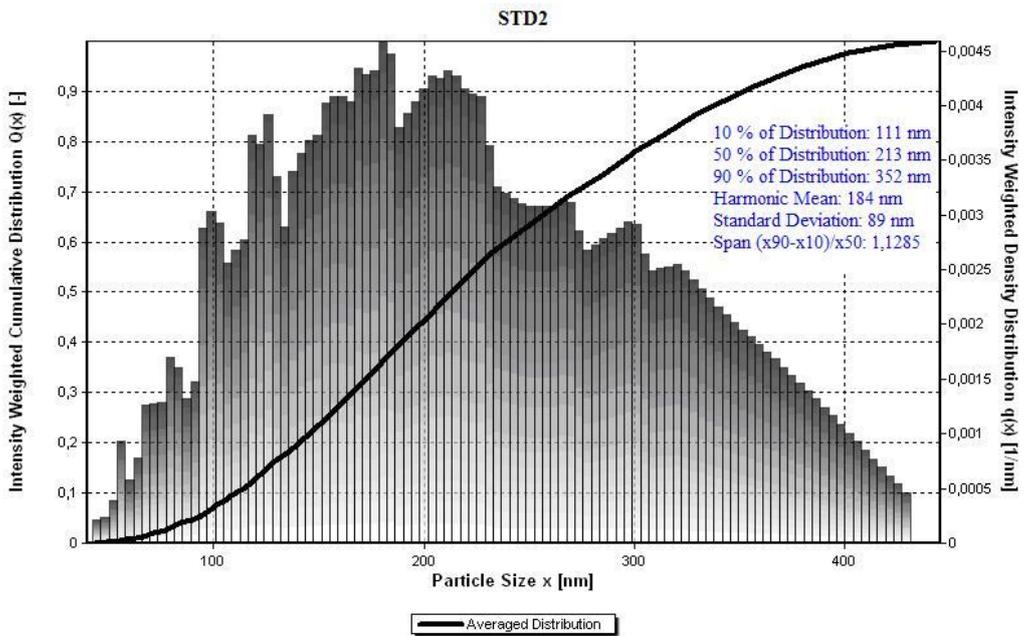
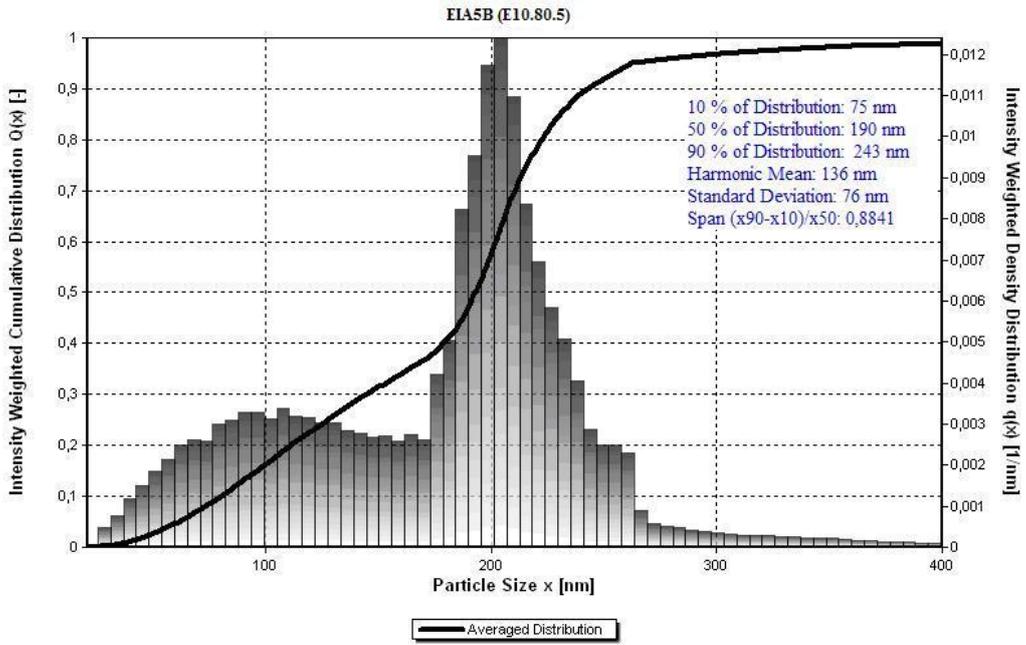
b) Span $(x_{90}-x_{10})/x_{50}$

Também foi verificado menor tamanho de partícula para os experimentos RUN2/5, com 10% emulsionantes/resina, e maior tamanho de partícula para os experimentos RUN4/10, com 5% de emulsionantes/resina. Este resultado concorda com a teoria que um maior teor de emulsionante levaria a um menor tamanho de partícula, também apresentado por Deriss e Karlsson⁹ em sua discussão. As curvas de distribuição para cada emulsão são apresentadas na figura 30.









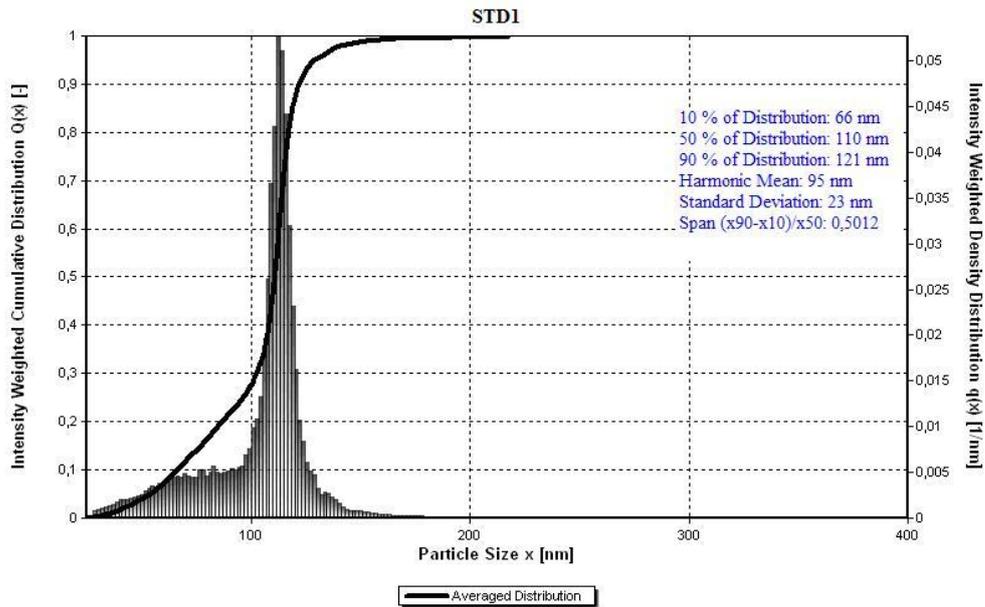


Figura 30. Distribuição do tamanho de partícula obtido em centrifuga analítica LUMiSizer

A técnica de difração de raios *laser* tem sido utilizada para a determinação do tamanho de partícula das emulsões^{53,54,57}. Com o objetivo de investigar o comportamento dos polímeros emulsionados ao longo do tempo, foram realizadas análises por espalhamento de luz dinâmico e tomadas medidas do tamanho de partícula das emulsões em um período de 6 meses, apresentadas na figura 31.

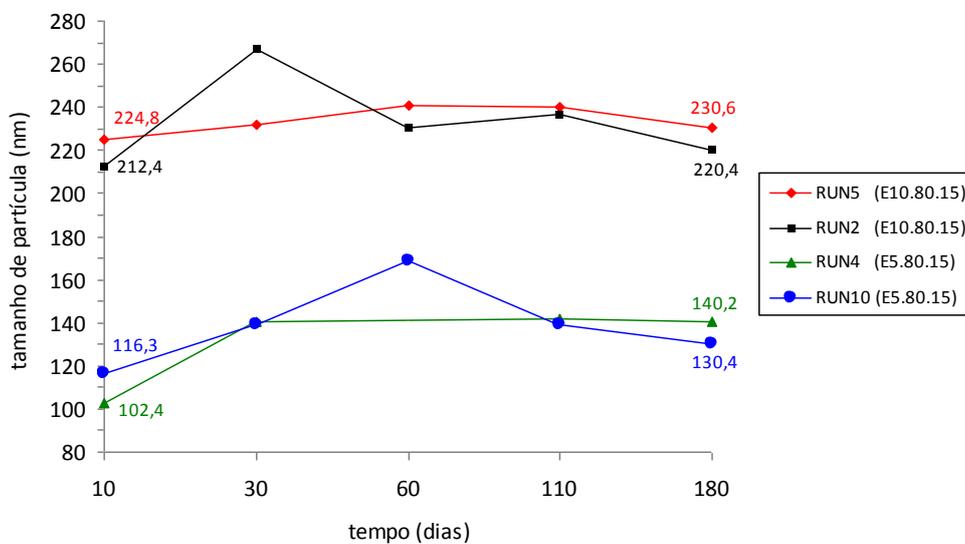


Figura 31. Tamanho de partícula obtido por espalhamento de luz dinâmico

Foi observado menor tamanho de partícula para os experimentos RUN4/10, com 5% de emulsionantes/resina, e maior tamanho de partícula para os experimentos RUN2/5, com 10% emulsionantes/resina. Este resultado não concorda com o resultado obtido em centrífuga analítica, apresentados anteriormente, nem com a teoria que um maior teor de emulsionante levaria a um menor tamanho de partícula.

Inicialmente as análises foram realizadas nas emulsões diluídas infinitamente em água sem filtração, mas o resultado não foi satisfatório em função do grande ruído observado e da não estabilização do sinal detectado no equipamento de laser. Tal comportamento é justificado pela presença de impurezas, resíduo das matérias-primas utilizadas na preparação dos polímeros alquídicos, já que nas condições de laboratório, pela alta viscosidade das resinas no teor de 97% de não-voláteis no momento da descarga, não foi realizado um processo adequado de filtração para eliminação destas impurezas. Desta maneira, para a determinação do tamanho de partícula por espalhamento de luz, foi verificada a necessidade de filtrar as amostras antes da caracterização.

Como não era conhecida a ordem de grandeza do tamanho de partícula das emulsões, as experiências RUN2/5 e STD1 foram filtradas empregando filtros Millipore hidrofílicos de 0,45 μm (450 nm) e determinado o tamanho de partícula antes e depois deste processo. Nestes casos, a ordem de grandeza do tamanho de partícula das experiências estava adequada ao tamanho de poro do filtro utilizado, não sendo observada diferença nos resultados obtidos antes e depois da filtração. Erroneamente, este procedimento foi adotado para os demais experimentos avaliados do design, apesar do conhecimento da recomendação de utilizar filtros com tamanho de poro aproximadamente 10 vezes maior que o tamanho estimado das partículas a serem medidas, para dificultar a adsorção de soluto nas membranas do filtro e evitar interferência na concentração final da amostra. Assim, os resultados determinados para os experimentos RUN4/10 estão incorretos e não correspondem ao real tamanho de partícula das amostras. Para os experimentos RUN2/5, os valores de tamanho de partícula determinados por espalhamento de luz dinâmico estão coerentes com os resultados obtidos na centrífuga analítica.

É importante destacar que não foi observada variação significativa no tamanho de partícula das emulsões ao longo do tempo. Ou seja, não foi observado o fenômeno de coalescência, aumento do tamanho da partícula, durante os 6 meses de avaliação da estabilidade.

6.3 SEGUNDO DESIGN DE EXPERIMENTOS

Uma nova série de experimentos foi preparada para otimizar o design inicialmente delineado. Na tabela XVII são apresentados os resultados das experiências no fatorial completo 2^3 , sem ponto central e duplicatas. Nesta segunda etapa do projeto, pela simplicidade do delineamento proposto, não será foco do estudo uma análise estatística.

As variáveis estudadas foram teor de emulsionantes/resina (A), teor de emulsionante não iônico (B) e índice de acidez do polímero alquídico (C). As respostas avaliadas foram aspecto das emulsões, estabilidade natural ao longo de 6 meses e tamanho de partícula.

Na preparação destes experimentos foram melhoradas as condições de processo, conforme descrito no item 4.3.3.1. Foi observada uma melhora significativa no processo de preparação das experiências e no aspecto das emulsões, quando comparadas às experiências equivalentes do primeiro design, não havendo separação imediata no momento da preparação de todos os novos experimentos. Esta foi a principal deficiência encontrada nas experiências preparadas no primeiro design.

Tabela XVII. Variáveis e respostas das experiências preparadas no segundo design

RUN	A ^{a)}	B ^{a)}	C ^{a)}	Aspecto da emulsão	Estabilidade após 6 meses (mm água)	Diâmetro médio de partículas (nm)
7	10	80	1,6	homogêneo	0	122
8	10	80	5,0	homogêneo	0	125
1	5	80	1,6	homogêneo	38	273
2	5	80	5,0	homogêneo	29	286
6	10	90	1,6	homogêneo	25	119
5	10	90	5,0	homogêneo	54	120
4	5	90	1,6	homogêneo	35	Nd
3	5	90	5,0	homogêneo	45	Nd

a) A (teor de emulsionantes/resina), B (teor de emulsionante não iônico), C (índice de acidez do polímero alquídico)

b) Experiências preparadas utilizando os polímeros alquídicos IA5C e IA2 e mesmas amostras de emulsionantes

Analisando as variáveis e níveis propostos no delineamento e as respostas obtidas, os experimentos RUN7 e RUN8 apresentaram os melhores resultados de estabilidade ao longo dos 6 meses, experimentos preparados com 10% de emulsionantes/resina, 80% de

emulsionante não iônico e polímero alquídico com índice de acidez 1,6 e 5,0 mg KOH/g sólidos, respectivamente.

As emulsões foram caracterizadas quanto à viscosidade Brookfield, pH e teor de não-voláteis, os resultados são apresentados na tabela XVIII.

Tabela XVIII. Viscosidade, pH e não-voláteis das experiências preparadas no segundo design e padrão de mercado

RUN	A^{a)}	B^{a)}	C^{a)}	Viscosidade Brookfield	pH	% não-voláteis
7	10	80	1,6	89 cP	5,1	49,1
8	10	80	5,0	124 cP	3,9	52,4
1	5	80	1,6	158 cP	5,5	49,0
2	5	80	5,0	330 cP	3,9	52,5
6	10	90	1,6	180 cP	5,5	48,9
5	10	90	5,0	72 cP	4,0	51,3
4	5	90	1,6	342 cP	5,1	47,9
3	5	90	5,0	117 cP	4,2	48,9
STD1	-	-	-	204 cP	4,4	55,4

a) A (teor de emulsionantes/resina), B (teor de emulsionante não iônico), C (índice de acidez do polímero alquídico)

Observa-se que quanto maior o teor de emulsionantes/resina, menor é a viscosidade da emulsão. Também foi verificado que as emulsões preparadas com 80% de emulsionante não iônico e polímero de acidez menor apresentaram menor viscosidade que as preparadas com o polímero de maior acidez. Por outro lado, as emulsões preparadas com 90% de emulsionante não iônico e polímero de acidez mais baixa apresentaram maior viscosidade. Isso pode ser explicado pela menor estabilização eletrostática quando reduzido o teor de emulsionante aniônico de 20% para 10%. No caso das experiências preparadas com 90% de emulsionante não iônico o índice de acidez mais alto, 5 mg KOH/g, ajuda na estabilização eletrostática.

As variações de pH das emulsões estão associadas ao índice de acidez das resinas alquídicas empregadas, ou seja, quando menor o índice de acidez maior o pH.

Em relação ao % não-voláteis, foi observada uma variação grande entre os resultados obtidos para os experimentos. Isso se justifica pela condição de preparação das emulsões em

frasco aberto onde não foi possível compensar a perda de água de cada experimento da mesma maneira.

O padrão de mercado STD1 apresentou características próximas às experiências avaliadas, diferente do primeiro design, onde as mesmas características em relação aos experimentos realizados foram bastante distintas. Com teor de não-voláteis um pouco mais alto, o padrão apresentou valores de viscosidade Brookfield e pH intermédios aos resultados da série de emulsões avaliadas no segundo design.

6.3.1 Estabilidade natural

A estabilidade natural das emulsões foi avaliada, conforme figura 32, por um período de 6 meses, com medições semanais da separação de água.

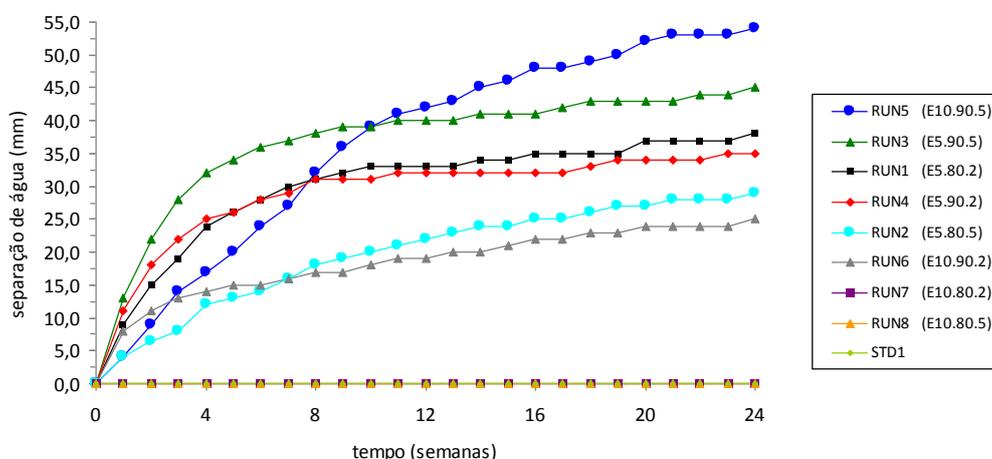


Figura 32. Estabilidade natural das emulsões preparadas no segundo design e padrão de mercado por um período de 6 meses

As experiências RUN7 e RUN8, com 10% emulsionantes/resina, 80% emulsionante não iônico e polímeros com índice de acidez 2 e 5 mg KOH/g sólidos respectivamente, apresentaram resultados de estabilidade natural equivalente ao STD1, padrão de mercado.

Os experimentos com 5% emulsionantes/resina, RUN3, RUN1, RUN4 e RUN2, apresentaram estabilidade inferior aos preparados com 10% emulsionantes/resina. Como a quantidade de emulsionantes foi insuficiente para estabilizar as gotículas formadas nestes experimentos, as variações no teor de emulsionante não iônico e na acidez do polímero

alquídico foram mascaradas por esta deficiência, resultando em respostas não conclusivas para estas variáveis e seus níveis.

Os experimentos com 10% emulsionantes/resina, RUN5, RUN6, RUN7 e RUN8, apresentaram os melhores resultados da série, com exceção para o RUN5. Cabe salientar que o experimento RUN5 apresentou um perfil de estabilidade, após 4 semanas, diferente dos demais experimentos preparados com 10% emulsionantes. É importante reproduzir este teste para a confirmação deste resultado, descartando assim, qualquer erro de preparação ou mesmo da interferência de alguma fonte de desestabilização externa nesta preparação. Entre as experiências com 10% emulsionantes, as com 80% de emulsionante não iônico, RUN7 e RUN8, apresentaram melhor estabilidade da série não sendo observada diferença entre os experimentos preparados com os polímeros alquídicos de 5 e 2 mg KOH/g sólidos de acidez.

Da mesma maneira que observado para o resultado de viscosidade Brookfield, a redução no teor de emulsionante aniônico de 20% para 10%, experimento RUN6 preparado com 90% de emulsionante não iônico, apresentou pior resultado de estabilidade quando comparado aos experimentos com 80% de emulsionante não iônico. Tal comportamento é justificado pela redução na estabilização eletrostática, não sendo esta suficiente para evitar fenômenos de instabilidade e uma maior separação de água.

6.3.2 Tamanho de partícula

O tamanho de partícula e o índice de polidispersão das emulsões foram determinados no analisador de estabilidade Dispersion Analyser LUMiSizer. Na tabela XIX é apresentado um resumo dos resultados obtidos para as amostras.

Os resultados de tamanho de partícula e índice de polidispersão determinados para as amostras estão coerentes com os resultados de estabilidade natural, acompanhados por um período de 6 meses, apresentados na figura 32.

Menor tamanho de partícula e menor índice de polidispersão foram verificados para os experimentos RUN7 e RUN8, com 10% emulsionantes/resina, 80% emulsionante não iônico e polímeros com índice de acidez 2 e 5 mg KOH/g sólidos, respectivamente. Estes experimentos apresentaram a maior similaridade ao padrão de mercado da série, STD1, inclusive em relação ao perfil das curvas apresentados na figura 33. Importante destacar que os resultados de tamanho de partícula e índice de polidispersão concordam com o resultado de estabilidade natural obtido, também o melhor da série de experimentos do segundo design.

Tabela XIX. Diâmetro médio e índice de polidispersão das partículas em centrífuga analítica

RUN	A^{a)}	B^{a)}	C^{a)}	Diâmetro médio de partículas (nm)	Índice de polidispersão (Span)^{b)}
7	10	80	1,6	122	0,39
8	10	80	5,0	125	0,37
1	5	80	1,6	273	1,32
2	5	80	5,0	286	1,22
6	10	90	1,6	119	1,34
5	10	90	5,0	120	1,01
4	5	90	1,6	nd	nd
3	5	90	5,0	nd	nd
STD1	-	-	-	101	0,32

a) A (teor de emulsionantes/resina), B (teor de emulsionante não iônico), C (índice de acidez do polímero alquídico)

b) Span $(x_{90}-x_{10})/x_{50}$

Os experimentos RUN5 (E10.90.5) e RUN6 (E10.90.2) apresentaram tamanho de partícula na mesma ordem de grandeza dos experimentos RUN7 (E10.80.2) e RUN8 (E10.80.5), mas com um índice de polidispersão bem mais alto e, conseqüentemente, uma estabilidade inferior. A redução no teor de emulsionante aniônico de 20% para 10% nos experimentos RUN5 e RUN6 quando comparados ao RUN7 e RUN8, reduziu a estabilização eletrostática, aumentando a polidispersão das partículas e também sua instabilidade. Conforme explicado na discussão de estabilidade natural, o experimento RUN5 deve ser reproduzido para confirmação do resultado de estabilidade.

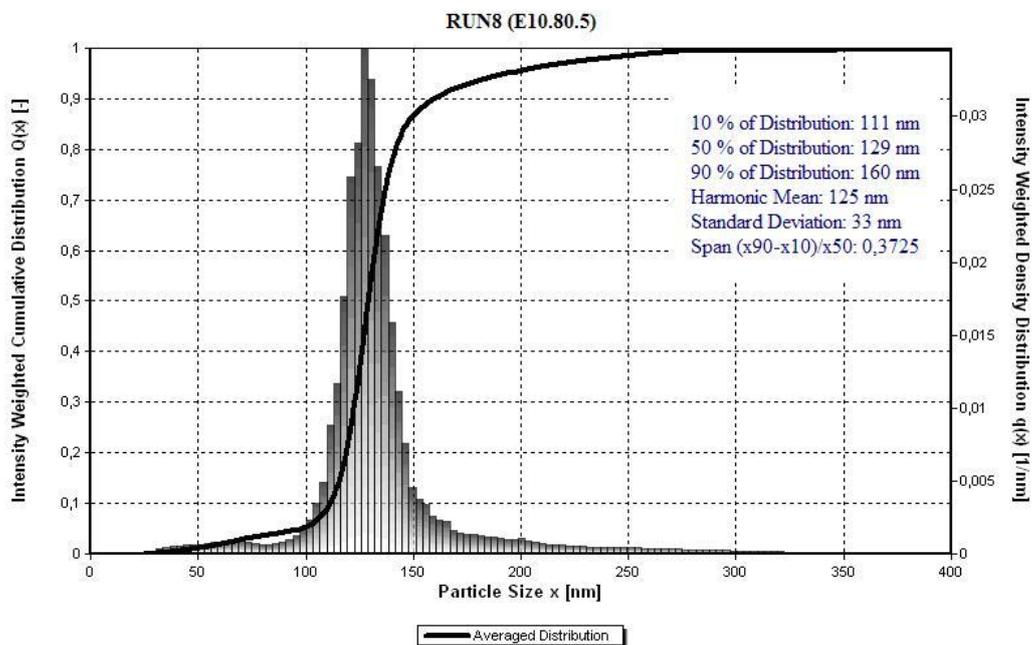
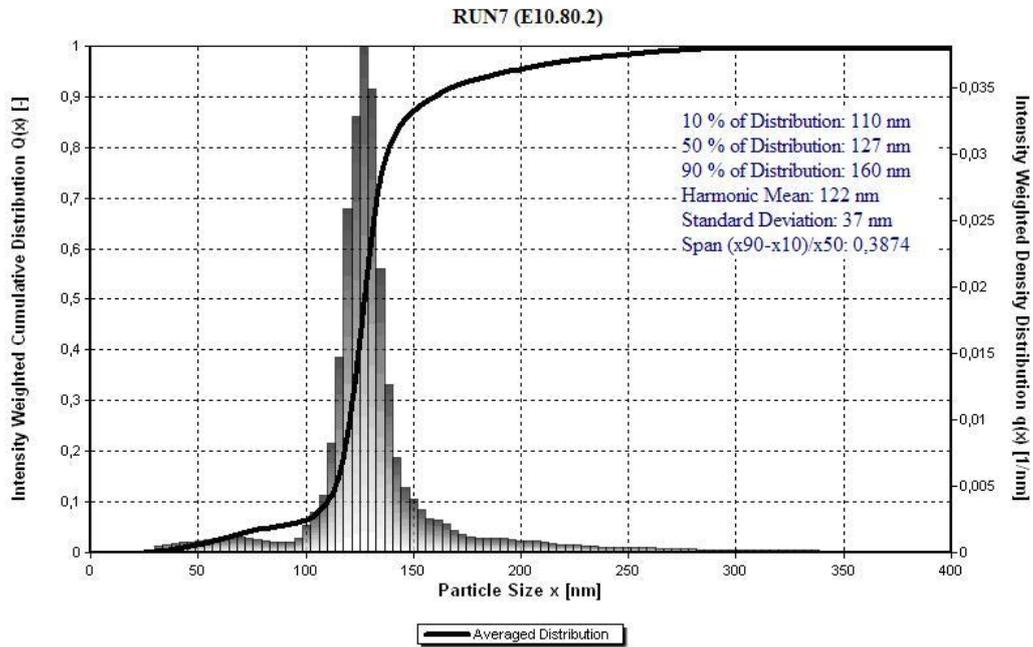
Já os experimentos RUN1 e RUN2, com 5% de emulsionantes/resina, 80% emulsionante não iônico e polímeros com índice de acidez 2 e 5 mg KOH/g sólidos respectivamente, quando comparados aos mesmos experimentos preparados com 10% emulsionantes/resina (RUN7 e RUN8), apresentaram um aumento significativo no tamanho de partícula e no índice de polidispersão.

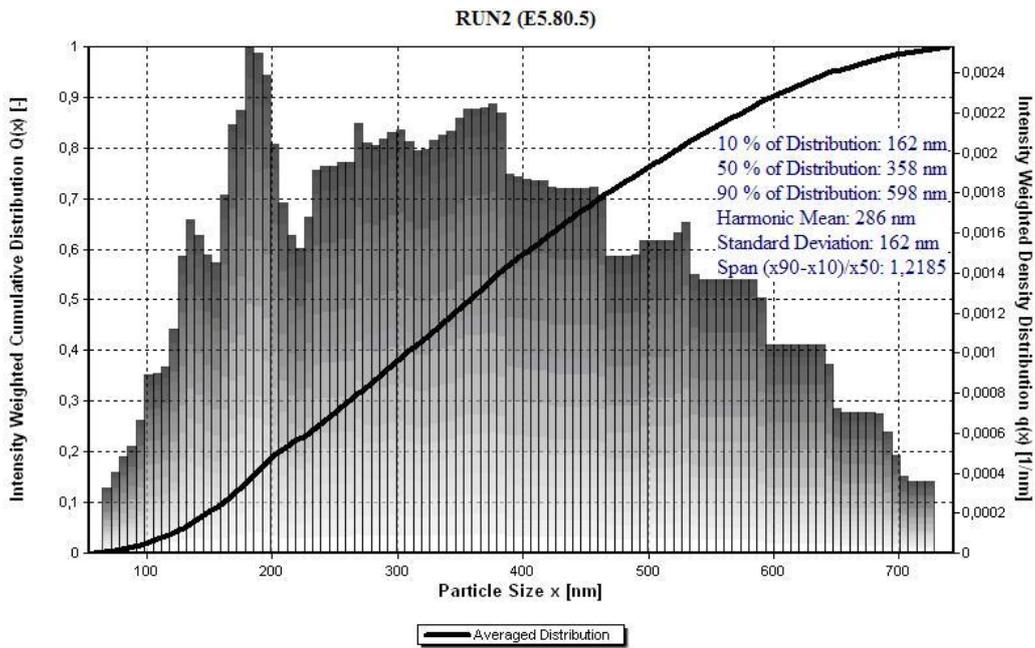
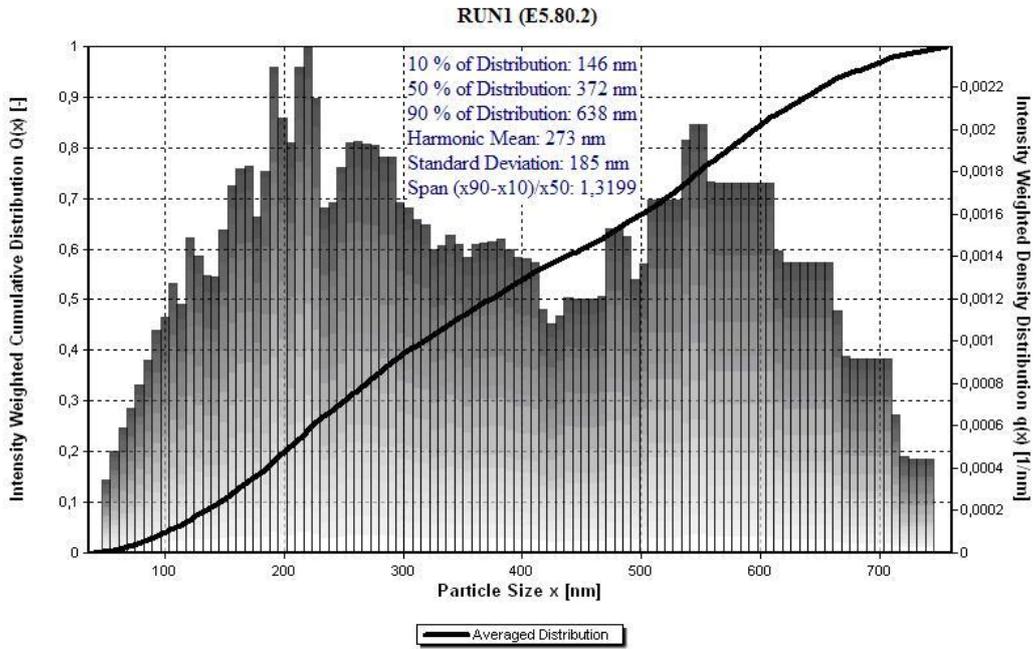
Em relação à variação do índice de acidez do polímero alquídico de 5 para 2 mg KOH/g sólidos não foi observada diferença significativa nos resultados de tamanho de partícula e índice de polidispersão.

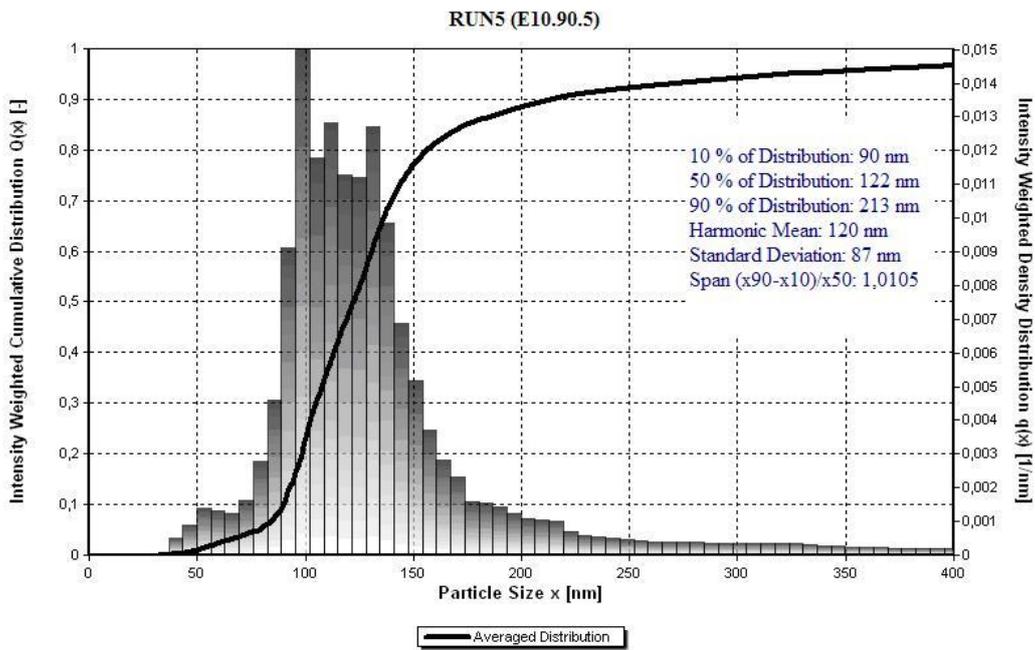
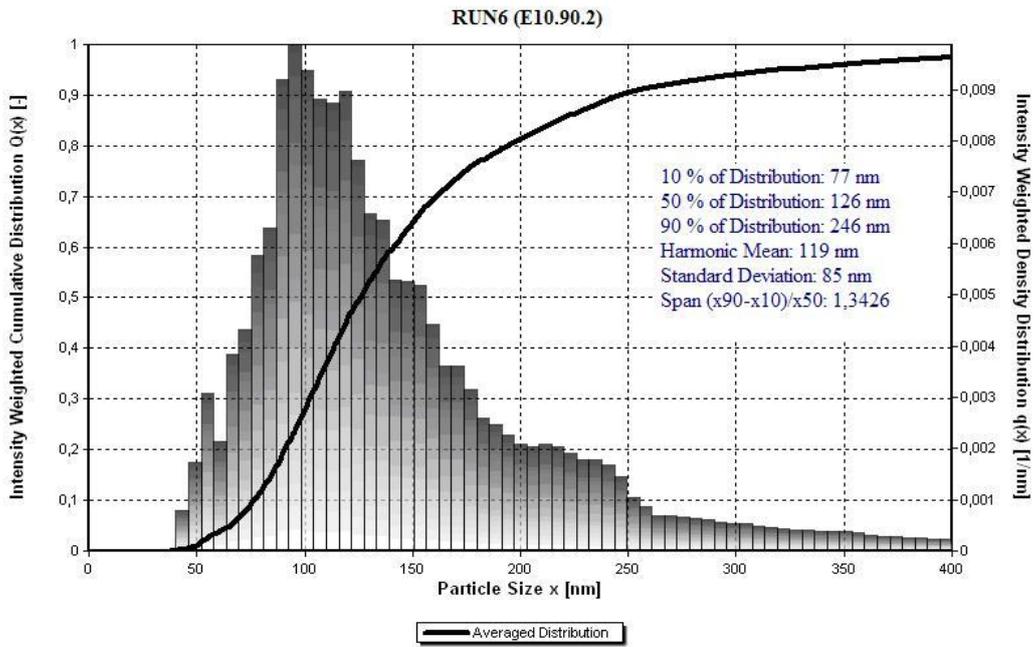
Em função dos resultados inicialmente obtidos de estabilidade natural para os experimentos RUN3 (E5.90.5) e RUN4 (E5.90.2), na primeira semana e ao longo do primeiro mês, estas amostras não foram encaminhadas para análise de tamanho de partícula por

apresentarem os piores resultados na série, minimizando assim, recursos utilizado na Universidade.

As curvas de distribuição para cada emulsão são apresentadas na figura 33.







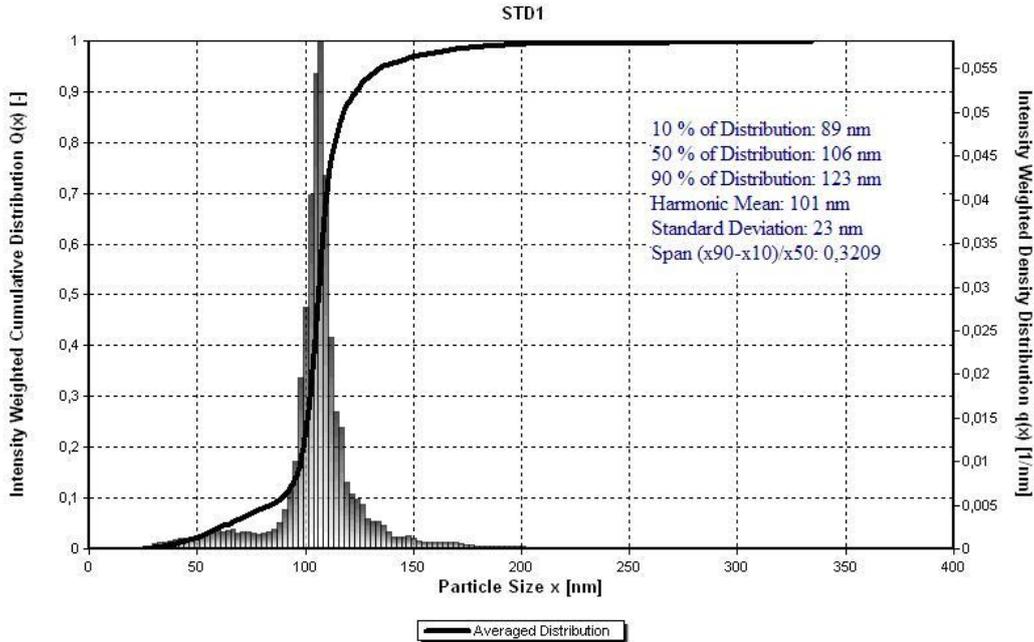


Figura 33. Distribuição do tamanho de partícula obtido em uma centrífuga analítica LUMiSizer para os experimentos do segundo design e padrão de mercado

6.4 PROCESSO DE PREPARAÇÃO PRIMEIRO *VERSUS* SEGUNDO DESIGN

Os resultados dos experimentos com composições equivalentes preparados no primeiro e segundo design são comparados a seguir para avaliação da variável processo de preparação isoladamente e seu efeito nas respostas estudadas. De acordo com o mencionado na literatura, para obter um pequeno tamanho de partícula e uma estreita distribuição é essencial a otimização dos parâmetros de processo como temperatura de emulsificação, taxa de adição da água, velocidade de agitação, entre outros parâmetros¹⁰. Emulsões estáveis são alcançadas pela seleção cuidadosa do sistema de surfactantes e pelo controle preciso do processo de emulsificação⁶³.

Os melhores resultados de estabilidade natural obtidos na primeira série de avaliações foram para os experimentos EIA5 e sua reprodução EIA5B (E10.80.5), estando também entre os menores tamanhos de partícula desta série de experiências. Equivalente a esta preparação e com o processo redefinido no segundo design, conforme descrito no tópico 4.3.3.1, foi preparado o experimento RUN8 (E10.80.5). Ambos foram formulados com 10% emulsionantes/resina, 80% de emulsionante não iônico e polímero alquídic com índice de acidez de 5 mg KOH/g sólidos.

Na tabela XX são apresentados os resultados obtidos para estes experimentos, preparados por processos com diferentes condições de emulsificação.

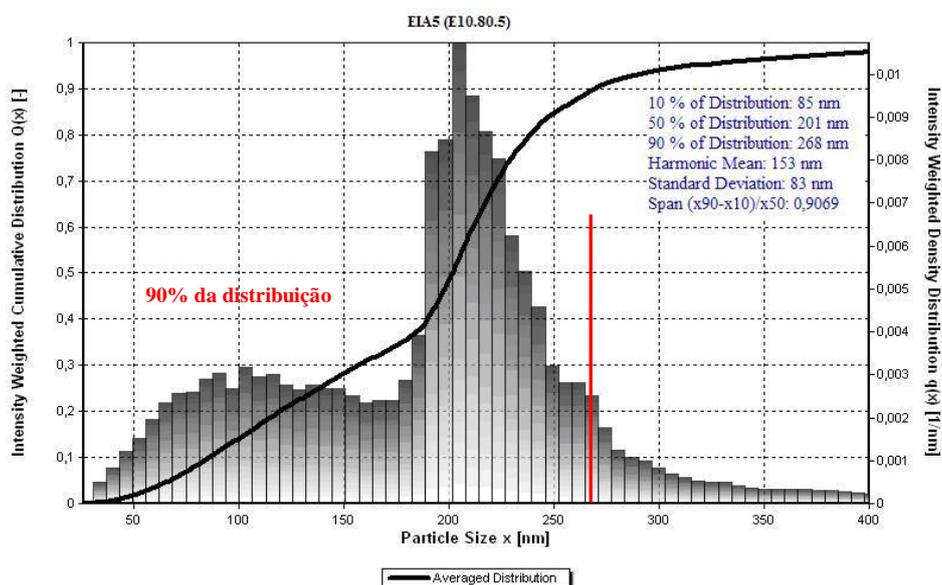
Tabela XX. Caracterização dos experimentos EIA5 e RUN8

RUN	Processo de preparação	Viscosidade Brookfield	pH	% não-voláteis	Diâmetro médio (nm)	Índice de polidispersão (Span) ^{a)}
EIA5	primeiro	11.233 cP	3,8	52,1	153	0,91
RUN8	segundo	124 cP	3,9	52,4	125	0,37

a) Span $(x_{90}-x_{10})/x_{50}$

b) Experimentos com 10% emulsionantes/resina, 80% de emulsionante não iônico e polímero alquídic com índice de acidez de 5 mg KOH/g sólidos.

Foi verificada redução significativa na viscosidade e no índice de polidispersão do experimento RUN8, preparado com o processo do segundo design. As principais alterações, em relação ao processo do primeiro design, foram migração da preparação em balão de vidro com sistema de agitação com ar comprimido para preparação em Becker com sistema de agitação pneumático em *cowles*, além da alteração do desenho do agitador. Com estas alterações o principal objetivo foi melhorar as condições de cisalhamento e homogeneização da carga durante a preparação da emulsão através de uma agitação mais eficiente e controlada e, conseqüentemente, uma maior homogeneidade no tamanho das partículas formadas e um menor índice de polidispersão, conforme verificado na distribuição do tamanho de partícula dos experimentos EIA5 e RUN8 na figura 34.



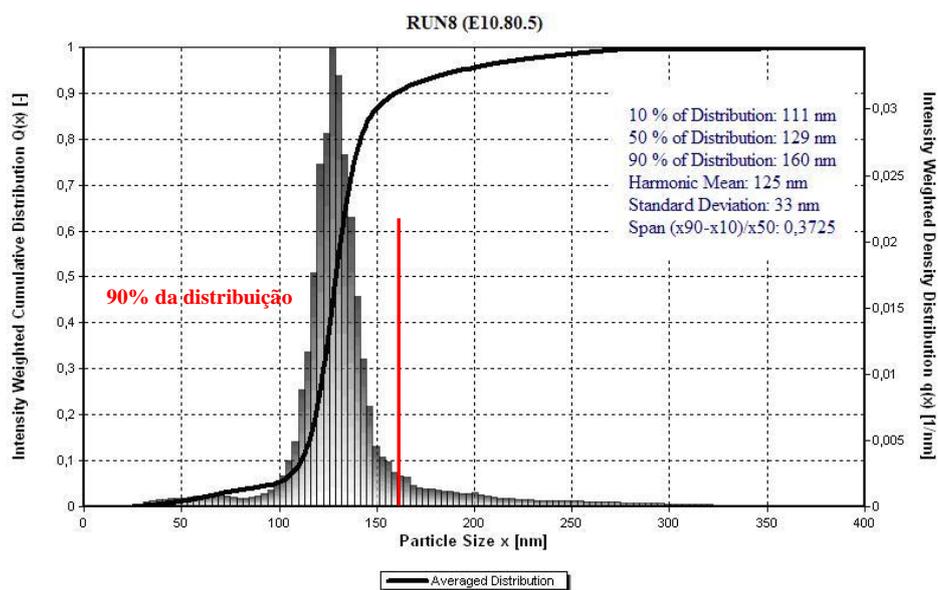


Figura 34. Distribuição do tamanho de partícula das emulsões EIA5 (primeiro processo de preparação) e RUN8 (segundo processo de preparação)

A redução observada na viscosidade e no índice de polidispersão garante uma maior estabilidade do experimento RUN8, conforme observado nos resultados de estabilidade natural apresentados na figura 35.

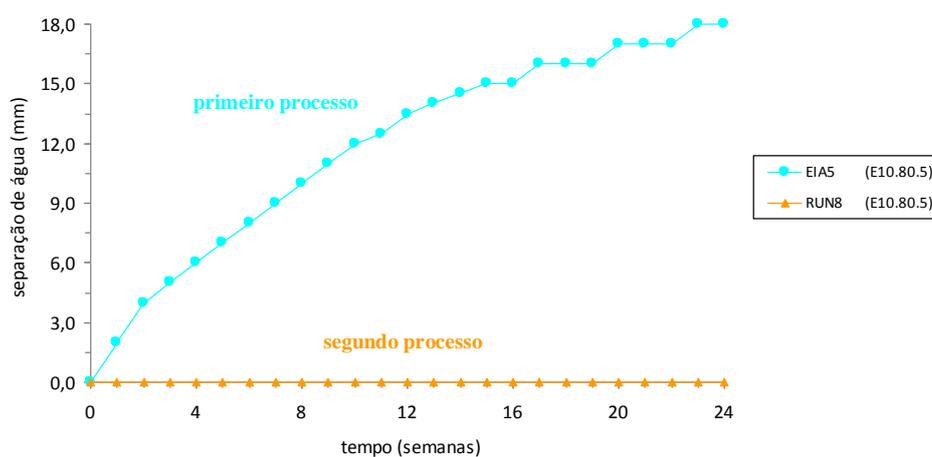


Figura 35. Estabilidade natural das emulsões EIA5 (primeiro processo de preparação) e RUN8 (segundo processo de preparação) por um período de 6 meses

7. CONCLUSÕES

Dentro do primeiro delineamento de experimentos proposto, melhor estabilidade e menor tamanho de partícula e índice de polidispersão foram obtidos para os experimentos com maior teor de emulsionantes (10%) e maior teor de emulsificante não iônico (80%). Pela análise de variância ANOVA, o modelo fatorial completo 2^3 com duplicatas e ponto central é válido e os resultados são estatisticamente significativos para as duas respostas estudadas, aspecto da emulsão e estabilidade após 6 meses.

A neutralização do polímero alquídicico com solução saturada de KOH acarretou a formação de sal insolúvel e turvação da resina ao final da etapa de polimerização. Não foram obtidos resultados satisfatórios nas emulsões preparadas com o polímero alquídicico neutralizado com KOH, sendo observada separação imediata de fase nestas emulsões.

Polímeros alquídicicos com menor índice de acidez e maior teor de hidroxila aumentam a estabilidade das respectivas emulsões, conforme observado para os experimentos preparados com polímero de índice de acidez 5 mg KOH/g sólidos (2,6% OH) quando comparados aos preparados com polímero alquídicico com índice de acidez 15 mg KOH/g sólidos (2,0% OH). A adequada concentração de íons H^+ em solução e a adequada polaridade da resina empregada são parâmetros que influenciam a estabilidade de sistemas aquosos. Foi verificado que quanto maior o pH das emulsões, maior a estabilidade eletrostática. Não foi observada diferença nas avaliações das emulsões preparadas com polímero com índice de acidez 5 mg KOH/g sólidos (2,6% OH) e 2 mg KOH/g sólidos (2,7% OH).

Foi verificada muito boa correlação entre os testes de estabilidade natural e estabilidade acelerada, resultado de grande importância no desenvolvimento de produtos, otimização de processos e previsão de *shelf life*. Observada também coerência entre os resultados de estabilidade e os resultados de tamanho de partícula e índice de polidispersão das emulsões.

Na avaliação do segundo design, a redução no teor de emulsificante aniônico de 20% para 10% reduziu a estabilização eletrostática, não sendo esta suficiente para garantir uma boa estabilidade das emulsões preparadas com 90% de emulsificante não iônico. Como no primeiro delineamento de experimentos proposto, foi verificada melhor estabilidade e menor

tamanho de partícula para os experimentos com maior teor de emulsionantes (10%) e maior teor de emulsionante não iônico (80%).

As modificações nas condições do processo de emulsificação melhoraram significativamente a estabilidade da emulsão (EIA5 *versus* RUN8). Houve uma redução significativa na viscosidade, que diminui a coalescência pela maior capacidade de deformação das gotículas, e uma redução no índice de polidispersão, que evidencia uma maior homogeneidade no tamanho das partículas formadas. Ambos os efeitos diminuem os fenômenos de desestabilização, garantindo um melhor desempenho da emulsão quanto a sua estabilidade ao longo do tempo de estocagem.

Desta forma atingiu-se plenamente o objetivo deste trabalho, isto é, a obtenção de uma resina alquídica longa em óleo base água estável através da substituição da etapa de diluição em solvente orgânico, processo tradicionalmente empregado na indústria de tintas, pelo processo de emulsificação em água empregando a técnica de inversão de fase. A eliminação da etapa de redução da viscosidade da resina com grande quantidade de solvente orgânico, aproximadamente 40% de hidrocarboneto alifático, atende assim a legislação mais restrita quanto à utilização dos compostos orgânicos voláteis praticamente eliminando a presença destes compostos no produto. Por fim, é importante destacar que foram obtidas emulsões com características muito semelhantes a padrões hoje comercializados no mercado de tintas.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Grade, J.; McNamee, W.; Modzelewski, T.; *Proceedings 11^o International Coatings Congress, Abrafati, São Paulo, Brasil, 2009.*
2. Epka, O.D; Isaac, I.O; *Research Journal of Applied Sciences, 2009, 4, 4, 125.*
3. Atimuttigul, V.; Damrongsakkul, S.; Tanthapanichakoon, W.; *Korean J. Chem. Eng., 2006, 23, 4, 672.*
4. Beetsma, F.; *Pigment & Resin Techonology, 1998, 27, 1, 12.*
5. Akbarinezhad, E.; Ebrahimi, M.; Kassiriha, S. M.; Khorasani, M.; *Progress in Organic Coatings, 2009, 65, 217.*
6. Güçlü, G.; *Polym. Bull; 2010, 64, 739.*
7. Urbano, E.; Gobec, M.; Ferk, O.; *Alkyd resin emulsions for coating varnishes, 2009, US 7479518 B2.*
8. Kawamura, C.; Ito, K.; *Processes for producing aqueous alkyd resin dispersions, 2005, US 6887909 B2.*
9. Deriss, M. J.; Karlsson, O. J; *Progress in Colloid & Polymer Science, 2004, 124, 149.*
10. Bouvy, A.; *Paintindia, 1996, XLVI, 8, 29.*
11. Rodsrud, G.; Sutcliffe, J.E.; *Surface Coatings International JOCCA, 1994, 77, 1, 7.*
12. Bouvy, A.; Dehuyne, B.S.A.; *Alkyd Resin Emulsion, 2003, US 0144397 A1.*
13. Weissenborn, P.K.; Motiejauskaite, A.; *Progress in Organic Coatings, 2000, 40, 253.*
14. Hare, C. H.; *Protective Coatings: Fundamentals of Chemistry and Composition;* Technology Publishing Company: Pittsburgh, 1994.
15. Fazenda, J.M.R.; *Tintas & Vernizes Ciência e Tecnologia;* Edgard Blücher: São Paulo, 2005.

16. Güner, F.S.; Yagci, Y.; Erciyes, A.T.; *Progress in Polymer Science*, **2006**, 31, 633.
17. Suarez, P.A.Z.; Meneghetti, S.M.P.; Meneghetti, M.R.; Wolf, C.R.; *Química Nova*, **2007**, 30, 3, 667.
18. Gupta, S.; Samuel, K.S.; Belgaonkar, V.H.; *Paintindia*, **1993**, XLIII, 8, 17.
19. Bat, E.; *Synthesis and characterization of hyperbranched and air drying fatty acid based resins*, Master of Science Degree in Chemical Engineering, The Middle East Technical University, Turkey, **2005**.
20. Andrade, J.C.S.; Pinto, J.C.C.S.; Silva, M.C.P.; Eduardo, N.L.; Junior, T.D.; Alves, T.L.M.; *Química Nova*, **1986**, 9, 4, 292.
21. Patton, T.C.; *Alkyd Resin Technology*; Interscience Publishers: New York, 1962.
22. Martens, C.R.; *Alkyd Resins*; Reinhold Publishing Corporation: New York, 1961.
23. Thanamongkollit, N.; *Modification of tung oil for bio-based coating*, Master of Science Degree, University of Akron, Ohio, **2008**.
24. Belder, E.G.; Legg, J.C.; Linde, R.V.; *Alkyds*, **1981**, US 4299742.
25. Hlaing, N.N.; Oo, M.M.; *Word Academy of Science, Engineering and Technology*, **2008**, 48, 155.
26. Ogunniyi, D.S.; Njikang, G.N.; *Journal of the Nigerian Society of Chemical Engineers*, **1998**, 17, 44.
27. Hiratsuka, K.I.; Hiratsuka, C.K.; *Process for producing alkyd resins*, **2003**, US 6534624.
28. Galip, A.; *Stable oil in water emulsions and a process for preparing same*, **1995**, EP 0649867 A1.
29. Watson, D. J.; Mackley, M. R.; *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2002**, 196, 121.

30. Lannibois-Drean, H.; Morvan, M.; Labeau, M.; Vidil, C.; *Process for preparing an emulsion whose organic phase is of high viscosity*, **2005**, US 0228126 A1.
31. Salager, J.; Antón, R.E.; Briceño, M.I.; Choplin, L.; Márquez, L.; Pizzino, A.; Rodriguez, M.P.; *Polym Int*, **2003**, 52, 471.
32. Salager, J.; Forgiarini, A.; Márquez, L.; Peña, A.; Pizzino, A.; Rodriguez, M.P.; González, M.R.; *Advances in Colloid and Interface Science*, **2004**, 108, 259.
33. Jahanzad, F.; Crombie, G.; Innes, R.; Sajjadi, S.; *Proceedings 13th European Conference on Mixing*, London, England, **2009**.
34. González, M.R.; Madariaga, L.F.; Sadtler, V.; Choplin, L.; Márquez, L.; Salager, J.L.; *Ind. Eng. Chem. Res.*; **2007**, 46, 3595.
35. Akhtar, N.; Ahmad, M.; Masood, M.I.; Aleem, M.; *Pak. J. Pharm. Sci.*, **2008**, 21, 4, 430.
36. Tauer, K.; *Proceedings MPI Colloids and Interfaces*, Mühlenberg, Germany, **2006**.
37. Bouvy, A.; John, G. R.; *Polymers Paint Colour Journal*, **1993**, 183, 4330, 284.
38. Holmberg, K.; *Progr Colloid Polym Sci*, **1998**, 109, 254.
39. Nair, J.C.; *Paintindia*, **1996**, XLVI, 7, 21.
40. Ostberg, G.; Bergenstahl, B.; Huldén, M.; *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **1995**, 94, 161.
41. Makarewicz, E.; *Progress in Organic Coatings*, **1996**, 18, 125.
42. Hellgren, A.; Weissenborn, P.; Holmberg, K.; *Progress in Organic Coatings*, **1999**, 35, 79.
43. Verkholtantsev, V.V.; *European Coatings Journal*, **1997**, 6, 614.
44. Ni, P.; Jones, F.N.; Fu, S.; *Pure Appl. Chem.*, **2000**, A37, 11, 1391.
45. Capek, I.; *Advances in Colloid and Interface Science*, **2002**, 99, 77.

46. Cunha, R.E.P.; *Modelagem matemática da separação gravitacional de emulsões de petróleo*, Tese de Mestrado em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Aracajú, **2007**.
47. Castro, A.L.; Pandolfelli, V.C.; *Cerâmica*, **2009**, 55, 333, 18.
48. Sung, A.; Piirma, I.; *Langmuir*, **1994**, 10, 1393.
49. Ottewill, R.H.; *Nonionic Surfactants*; Schick, M.J., Ed.: New York, 1966.
50. Mathai, K.G.; Ottewill, R.H.; *Trans. Faraday Soc.*, **1966**, 62, 759.
51. Wang, C.; Jones, F. N.; *Journal of Applied Polymer Science*, **2000**, 78, 1698.
52. Hofland, A.; *Polymers Paint Colour Journal*, **1992**, 182, 4301, 118.
53. Ostberg, G.; Bergenstahl, B.; *Journal of Coatings Technology*, **1996**, 68, 858, 39.
54. Ostberg, G.; Bergenstahl, B.; *Journal of Coatings Technology*, **1994**, 66, 838, 37.
55. Frange, R.C.C., Garcia, M.T.J.; *Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada*, **2009**, 30, 3, 263.
56. Gullapalli, R.P., Sheth, B.B.; *Eur J Pharm Biopharm.*, **1999**, 48, 3, 233.
57. Ostberg, G.; Bergenstahl, B.; Huldén, M.; *Journal of Coatings Technology*, **1994**, 66, 832, 37.
58. www.byk.com/en/instruments
59. Lerche, D.; Sobisch, T.; Küchler, S.; *Proceedings Third World Congress on Emulsion, Congrès Mondial de l'Emulsion*, Lyon, France, **2002**.
60. Dr. Hans-Michael Petri, para: L.U.M GmbH, Berlim, www.lum-gmbh.com
61. Santos, P.S.; Verga, A.; *Seminário de Espectroscopia no IR e NIR*, Expolabor, São Paulo, Brasil, **2000**.

62. Pohlmann, A.R et al; Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia II Mostra CNANO-UFRGS **2008**. Ed.UFRGS, 93-106.

63. Dzikowski, J.; *Proceedings American Coatings Conference, CoatingsTech*, Charlotte, Estados Unidos, **2010**.