



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

JONATHAN DWAN MATIAS DE ARAÚJO SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE RESINA ALQUÍDICA, SOLÚVEL EM ÁGUA, POR
EMULSIFICAÇÃO ATRAVÉS DE INVERSÃO DE FASE**

Recife
2022

JONATHAN DWAN MATIAS DE ARAÚJO SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE RESINA ALQUÍDICA, SOLÚVEL EM ÁGUA, POR
EMULSIFICAÇÃO ATRAVÉS DE INVERSÃO DE FASE**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado a Coordenação do Curso de
Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Pernambuco,
como requisito parcial à obtenção do
grau de Bacharel em Engenharia
Química.

Orientadora: Prof.^a Yêda Medeiros
Bastos de Almeida

Recife
2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Santos, Jonathan Dwan Matias de Araújo.

Desenvolvimento de resina alquídica, solúvel em água, por emulsificação
através de inversão de fase / Jonathan Dwan Matias de Araújo Santos. -
Recife, 2022.

59 : il., tab.

Orientador(a): Yeda Medeiros Bastos de Almeida
(Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e
Geociências, , 2022.

1. Emulsão. 2. Tensoativos . 3. Inovação. 4. Estabilidade . 5. Ecológico. I.
Almeida, Yeda Medeiros Bastos de. (Orientação). II. Título.

620 CDD (22.ed.)

JONATHAN DWAN MATIAS DE ARAÚJO SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE RESINA ALQUÍDICA, SOLÚVEL EM ÁGUA, POR
EMULSIFICAÇÃO ATRAVÉS DE INVERSÃO DE FASE**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado a Coordenação do Curso de
Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Pernambuco,
como requisito parcial à obtenção do
grau de Bacharel em Engenharia
Química.

Aprovado em: 07/11/2022

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Dra. Ana Paula Lima Pacheco (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Dra. Michelle Félix de Andrade (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Dedicatória

Dedico este trabalho a minha família, especialmente minha mãe, minha avó e minha namorada, todos de importância indispensável, sempre me apoiando e acreditando em mim.

Agradecimentos

Agradeço a todos que estiveram na minha trajetória, os que me trouxeram ensinamentos, os que trouxeram motivação, os que me fizeram evoluir.

Agradeço a minha mãe, Cacilda Matias, pela sua persistência, por todos os sacrifícios, por nunca desistir de mim, sempre vendo potencial e querendo o meu melhor.

Agradeço a minha avó, Adaneuza Matias, peça chave para tudo que sou hoje, pessoa que me fez ser apaixonado por estudos e principalmente matemática, mulher guerreira que levantou, lutou e nunca desistiu, espero que a senhora esteja me vendo daí de cima me protegendo, ainda vou lhe orgulhar muito.

Agradeço a minha namorada, Fernanda Vaz, que passou por boa parte dessa jornada árdua e exigente, meu porto seguro que sempre me apoiou, acolheu e enxugou minhas lágrimas, esse é mais um degrau.

À minha orientadora Yêda Medeiros Bastos de Almeida, pela paciência e conhecimentos passados durante a graduação.

À UFPE por toda estrutura, conhecimentos, aos professores e as amizades fortalecidas.

À Tintas Iquine por ter acreditado em mim desde o começo do estágio, bem como pelo conhecimento técnico adquirido e espaço fornecido para desenvolvimento deste projeto.

Aos meus supervisores, César Santos e Fernando Pinheiro, profissionais extremamente competentes que me acolheram sempre.

A toda equipe da Resiq por tornar esse projeto possível, especialmente Daniel Willms, Rodnei Benevente e Benedito Benevente.

Aos meus companheiros de trabalho pelos grandes momentos e conhecimentos adquirido juntos.

A toda equipe da Oxiteno que se mostrou presente e disponível em todos os momentos, especialmente Fábio Rosa, Juliane Santos e Alan Bragatto.

“A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”. (Albert Einstein)

Resumo

Este trabalho utiliza da técnica de emulsificação por inversão de fase para se obter resinas alquídicas solúveis em água e, portanto, eliminando a necessidade de se utilizar hidrocarbonetos alifáticos, aguarrás mineral por exemplo, como solvente para o polímero, o que resulta na não emissão de compostos orgânicos voláteis. O objetivo principal foi desenvolver um método, na qual se estabelece variáveis para se obter uma emulsão estável com tamanho de partícula ideal e alta solubilidade em água. Para isso foi necessário a aplicação do método de emulsificação por inversão de fase usando resina alquídica de cadeia longa, produzida na indústria de tintas Iquine, e tensoativos essenciais para o processo e estabilidade, desenvolvidos especificamente com uma empresa parceira, Oxiteno, multinacional líder em produção de tensoativos e química. Este trabalho estudou a proporção ideal entre os tensoativos não iônico e aniônico, tópico com maior influência no produto e o material do reator, tipo de hélice utilizada, taxa de adição de água, velocidade de rotação e estabilidade. Resultados extremamente satisfatórios foram alcançados, emulsões com estabilidades de meses possuindo tamanho de partícula em torno de 200 nm e alta solubilidade em água, além de desenvolver adaptações para o processo de emulsificação não antes visto na literatura, aumento da taxa de adição de água, bem como sua temperatura, associado a maior rotação do processo, possuindo mesma qualidade no produto. Com a conclusão deste projeto outro já foi iniciado com o uso da emulsão estável de resina alquídica em água no desenvolvimento de uma tinta, um esmalte sintético solúvel em água, obtendo uma tinta ecológica, ou seja, uma tinta base água com propriedades de esmalte sintético a base de resina alquídica, alto brilho, dureza e resistência são algumas dessas propriedades.

Palavras-chave: Emulsão. Tensoativos. Inovação. Estabilidade. Ecológico. Propriedades.

Abstract

This work uses the technique of emulsification by phase inversion to obtain alkyd resins soluble in water and, therefore, eliminating the need to use aliphatic hydrocarbons, mineral turpentine for example, as a solvent for the polymer, which results in the non-emission of volatile organic compounds. The main objective was to develop a method, in which variables are established to obtain a stable emulsion with ideal particle size and high solubility in water. For this, it was necessary to apply the phase inversion emulsification method using long-chain alkyd resin, produced in the Iquine paint industry, and essential surfactants for the process and stability, specifically developed with a partner company, Oxiteno, a multinational leader in production of surfactants and chemistry. This work studied the ideal proportion between nonionic and anionic surfactants, the topic with the greatest influence on the product and the reactor material, type of propeller used, water addition rate, rotation speed and stability. Extremely satisfactory results were achieved, emulsions with stability for months having a particle size around 200 nm and high solubility in water, in addition to developing adaptations for the emulsification process not previously seen in the literature, increasing the rate of water addition, as well as its temperature, associated with a higher rotation of the process, having the same quality in the product. With the completion of this project, another one has already been started with the use of the stable emulsion of alkyd resin in water in the development of an ink, a synthetic enamel soluble in water, obtaining an ecological ink, that is, a water-based ink with properties of synthetic enamel. based on alkyd resin, high brightness, hardness and resistance are some of these properties.

Keywords: Emulsion. Surfactants. Innovation. Stability. Ecological. Properties.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
GE	General Eletrics
RPM	Rotações Por Minuto
VOC	Compostos Orgânicos Voláteis

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação (1).....	31
Equação (2).....	32
Equação (3).....	32
Equação (4).....	32
Equação (5).....	40

Lista de Figuras

Figura 1 – Estrutura de uma resina alquídica onde R corresponde a cadeia de ácido graxo	18
Figura 2 – Efeitos causados nas resinas alquídicas de acordo com o tipo e o teor do óleo	22
Figura 3 – Reação de Alcoólise.....	23
Figura 4 – Reação de Esterificação	23
Figura 5 – Representação dos tipos de emulsificantes.....	27
Figura 6 – Representação do mecanismo de repulsão eletrostática.....	28
Figura 7 – Representação do mecanismo de impedimento estérico.....	28
Figura 8 – Representação do mecanismo de estabilização por repulsão eletroestérica	29
Figura 9 - Representação das possíveis formas de instabilidade em emulsões	30
Figura 10 – Montagem do sistema de emulsificação.....	34
Figura 11 – Haste com Hélice Basculante	35
Figura 12 – Sistema adaptado para uso do disco Cow/less	36
Figura 13 – Disco Cow/less	36
Figura 14 – Representação do Zetasizer Lab.....	37
Figura 15 – Viscosímetro Brookfield.....	39
Figura 16 – Balança determinadora de umidade	40
Figura 17 – Curva de viscosidade da resina 100% sólidos em função da temperatura.....	43
Figura 18 – Protótipo 1 após 7 dias à 55ºC	47
Figura 19 – Protótipo 1 após 15 dias à 55ºC	48
Figura 20 – Protótipo 2 após 90 dias à 55ºC	49
Figura 21 – Protótipo 5 após 90 dias à 55ºC.....	49
Figura 22 – Tamanho de partícula protótipo 1	51
Figura 23 – Tamanho de partícula protótipo 2	52
Figura 24 – Tamanho de partícula protótipo 5	52

Lista de tabelas

Tabela 1 – Classificação da resina pelo teor de óleo.....	19
Tabela 2 – Propriedades das resinas alquídicas de acordo com o tipo e o comprimento do óleo	20
Tabela 3 – Propriedades das resinas alquídicas em função do óleo.....	21
Tabela 4 – Planejamento de protótipos.....	33
Tabela 5 – Análise da viscosidade em função da temperatura.....	42
Tabela 6 – Análise dos protótipos ao fim do processo e após 24 horas	45
Tabela 7 – Análise de estabilidade de prateleira e acelerada em estufa	47
Tabela 8 – Dados de tamanho de partícula para cada protótipo.....	50

Sumário

1	INTRODUÇÃO	15
2	ESTADO DA ARTE.....	18
2.1	RESINAS ALQUÍDICAS	18
2.1.1	Tipos de resinas alquídicas	19
2.2	SÍNTESE DE RESINAS ALQUÍDICAS	23
2.3	EMULSIFICAÇÃO DE RESINAS ALQUÍDICAS	24
2.3.1	Processos de emulsificação.....	25
2.3.1.1	<i>Técnica de emulsificação direta</i>	25
2.3.1.2	<i>Técnica de emulsificação por inversão de fase.....</i>	25
2.3.2	Emulsionantes	26
2.3.2.1	<i>Tipos de emulsionantes</i>	26
2.3.3	Mecanismos de estabilização.....	28
2.4	ESTABILIDADE DAS EMULSÕES	29
2.5	ANÁLISE DO TAMANHO DE PARTÍCULA	31
3	METODOLOGIA	33
3.1	PROCEDIMENTO EMULSIFICAÇÃO RESINA ALQUÍDICA.....	34
3.1.1	Matérias-primas	34
3.1.2	Método	34
3.2	TAMANHO DE PARTÍCULA	37
3.3	ESTABILIDADE NATURAL	38
3.4	VISCOSIDADE BROOKFIELD.....	38
3.5	MEDIDAS DE pH	39
3.6	TEOR DE SÓLIDOS	39
3.7	ÍNDICE DE ACIDEZ	40
4	RESULTADOS E DISCUSÃO	41
4.1	ANÁLISES NA RESINA 100% SÓLIDOS	41
4.1.1	Índice de acidez	41
4.1.2	Viscosidade	41
4.2	ESTABILIDADE NATURAL	44
4.3	TAMANHO DE PARTÍCULA.....	50
4.4	PROPORÇÃO IDEAL ENTRE OS TENSOATIVOS	53

4.5	INFLUÊNCIA DO DISCO UTILIZADO	53
4.6	INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE ADIÇÃO DE ÁGUA.....	53
4.6.1	Mudança de temperatura da água	54
5	CONCLUSÃO	56
	REFERÊNCIAS.....	58

1 INTRODUÇÃO

A partir da segunda revolução industrial, o setor industrial teve grande inovações tecnológicas, sendo a área de tintas e revestimentos um dos setores beneficiados. Tal segmento da indústria química utiliza diversos materiais poliméricos, como, por exemplo, resinas alquídicas, epóxis, acrílicas, poliuretânicas, vinílicas e poliésteres.

As resinas alquídicas possuem diversas vantagens, devido a propriedades de alto brilho nos revestimentos, ótimo custo/benefício, flexibilidade, adesão e durabilidade. Mesmo com o avanço no desenvolvimento de resinas mais modernas o uso de resinas alquídicas ainda é imprescindível, representando mais 50% da produção global de resinas para tintas. Entretanto, a legislação europeia desde abril de 2004, impõe limites sobre o uso de componentes voláteis em tintas automotivas e decorativas, buscando-se a necessidade de avaliação de outros meios ou soluções para esse problema. Níveis máximos de solventes com ponto de ebulação abaixo de 250°C são estabelecidos, seguindo a mesma diretriz, os Estados Unidos e Canadá também estabelecem limites para diversos tipos de tintas. Vale ressaltar que as resinas alquídicas são normalmente fornecidas em solução em solvente orgânico, o que implica em mais de 40% de hidrocarboneto alifático volátil (HARTMANN, 2011).

Dessa forma, é possível entender a relevância do tema, bem como a necessidade de desenvolver resinas alquídicas com baixa ou zero emissão de componentes orgânicos voláteis (VOC), tendo, portanto, tintas conhecidas como amigáveis, com características e propriedades de resinas alquídicas base solvente, porém, com a mínima emissão de compostos orgânicos. Portanto, nesse ponto também se encontra a principal dificuldade, diminuir ao máximo a queda de desempenho de tintas alquídicas base solvente e zero VOC. Encontra-se, portanto, nas emulsões alquídicas as vantagens técnicas da resina, mas também vantagens de saúde, segurança e impacto ao meio ambiente das tintas sem solvente.

O controle dos VOC não só impacta na quantidade de poluentes na atmosfera, mas também influencia na poluição do solo e água, bem como impacta diretamente na diminuição de exposição a solventes do usuário final, incluindo

a diminuição do risco de acidentes, uma vez que a maioria dos solventes são inflamáveis. Por isso, entende-se a necessidade mundial de estudar e desenvolver revestimentos base água, buscando, portanto, associar as diversas vantagens do uso da água, com desempenho igual ou superior aos produtos que são a base de solventes.

Nos últimos anos a pesquisa pela utilização de tintas alquídicas base água só cresce, partindo do pressuposto que a combinação dos dois sistemas tende a eliminar as características negativas de cada um isoladamente, e tais sistemas conjuntos misturam a retenção de cor e rápida secagem do sistema base água com o alto brilho e penetração das resinas alquídicas. Obviamente existe o problema de alcançar a mesma performance dos sistemas unicamente base solvente, contudo estudos feitos por Rodsrud e Sutcliffe (1994) sobre absorção de água, envelhecimento e penetração demonstraram que tintas e Stains, um tipo de verniz impregnante para madeira, feitos a partir de emulsões de resina alquídica, possuindo, dessa forma, baixo VOC, apresentaram resultados semelhantes aos sistemas unicamente alquídicos base solvente.

Este estudo tem o objetivo de encontrar as melhores condições para a emulsificação da resina alquídica, através do método de inversão de fase, avaliando, portanto, diversas variáveis, como, por exemplo:

- O teor de emulsificantes, extremamente necessários para redução de tensão superficial entre a resina e a água, bem como estabilização mecânica ao longo do tempo;
- Relação ideal entre os tensoativos não iônicos e iônicos;
- Diferentes tipos de emulsificação, encontrando o processo mais favorável;
- Temperatura e taxa de adição da água;
- Material do reator;
- Tamanho de partícula ao fim da emulsão;
- Estabilidade ao longo do tempo;
- Aplicação da emulsão estável em tinta, analisando principalmente a secagem da mesma e, portanto, viabilidade de desenvolver novo produto.

O processo de inversão de fase durante a emulsificação da resina acontece de forma extremamente rápida e depende, como visto, de diversas

variáveis. Compreendê-las e aperfeiçoá-las é de suma importância para se obter uma emulsão considerada estável e com reproduzibilidade em tal processo de emulsificação.

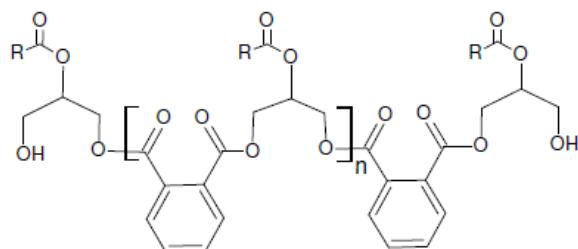
2 ESTADO DA ARTE

2.1 RESINAS ALQUÍDICAS

A origem da resina alquídica data o início do século XX, sintetizada pela primeira vez por Smith e patenteada pela GE (General Electric), desde então tornou-se uma resina bastante utilizada devido as propriedades de cura auto-oxidativa, bem como propriedades químicas e físicas, sendo até hoje bastante usada (HARTMANN, 2011).

As resinas alquídicas são polímeros obtidos pela reação de condensação entre poliácidos, ácidos polibásicos e polióis, álcoois polihídricos, na presença de óleo vegetal ou ácido graxo, ou seja, são basicamente poliésteres modificados com óleo ou ácido graxo. Dentre as tintas não aquosas as resinas alquídicas ocupam a maior participação quando comparada com outros tipos de resina, tais resinas possuem ótimas características de brilho, lavabilidade, adesão entre outros. A Figura 1 apresenta a estrutura característica de uma resina alquídica (BARRIOS, 2008).

Figura 1 – Estrutura de uma resina alquídica onde R corresponde a cadeia de ácido graxo.



Fonte: Adaptado de Barrios (2008).

Vale ressaltar que uma característica muito importante é sua versatilidade, uma vez que tais resinas podem ser desenvolvidas visando atender diversas propriedades e aplicações, como alto brilho ou um brilho mais baixo, alta retenção de cor nos acabamentos, flexibilidade entre outras. Todas essas e outras propriedades desejadas dependem dos intermediários utilizados na sua preparação, além da proporção entre eles (BARRIOS, 2008).

2.1.1 Tipos de resinas alquídicas

Como citado anteriormente, variando o tipo e quantidade de óleo vegetal ou ácidos graxos usados na produção de resinas alquídicas encontrasse diversas aplicações dos polímeros em diferentes acabamentos. Um exemplo é a classificação segundo o comprimento em óleo, ou seja, a quantidade de óleo usado durante a síntese, e elas podem ser classificadas como muito curtas, curtas, médias, longas e muito longas. As curtas são bastante usadas em esmaltes de secagem rápida ao ar, já as longas possuem ampla aplicação em esmaltes sintéticos arquitetônicos de secagem oxidativa.

A Tabela 1 apresenta a classificação da resina alquídica de acordo com o teor de óleo (HARTMANN, 2011).

Tabela 1 - Classificação da resina pelo teor de óleo

Teor de Óleo	Classificação
Abaixo de 30%	Muito Curta
De 30 a 45%	Curta
De 45 a 55%	Média
De 55 a 70%	Longa
Acima de 70%	Muito Longa

Fonte: Fazenda e Diniz (2009).

O comprimento da resina em óleo influencia diretamente em sua solubilidade, por exemplo, resinas com teor de 30 a 50% de óleo são solúveis em hidrocarbonetos aromáticos, já acima desse teor, são solúveis em hidrocarbonetos alifáticos, sendo a aguarrás mineral o solvente mais utilizado (HARTMANN, 2011).

Além disso, o tipo e dosagem de diversos óleos permite gerar polímeros com propriedades distintas. O tipo do óleo utilizado afetará nas propriedades e na cura do polímero, além disso impactam na flexibilidade e cor. Tais óleos são classificados como secativos, semi-secativos e não secativos. Esta secatividade depende diretamente da sua composição de ácidos graxos, mais

especificamente está relacionada com a quantidade de ligações duplas presentes, calculadas por meio do índice de iodo, dessa forma, quanto mais insaturações, maior será a secatividade (PILZ, 2016). As Tabelas 2 e 3 apresentam as propriedades das resinas alquídicas de acordo com o tipo/comprimento do óleo e em função dos óleos.

Tabela 2 – Propriedades das resinas alquídicas de acordo com o tipo e o comprimento do óleo.

Tipo de Óleo	Comprimento Óleo (%)	Óleo	Propriedades
Secativo ou Semi secativo	≥ 60	Linhaça, Soja	Solúvel em solventes alifáticos. Películas são flexíveis com brilho e durabilidade
Secativo ou Semi secativo	45 - 55	Linhaça, Soja, Girassol	Solúvel em solventes alifáticos e alifático-aromático. Boa secagem, durabilidade e brilho
Não secativo	40 - 60	Coco, Mamona cru	Solúvel em solventes alifático-aromáticos, usados como plastificante para polímeros termoplásticos.
Não secativo	≤ 40	Coco, Mamona cru	Utilizado em sistemas em estufa combinada com melaninas (resinas amínicas)

Fonte: Adaptado de Fazenda (2009)

Tabela 3 – Propriedades das resinas alquídicas em função do óleo

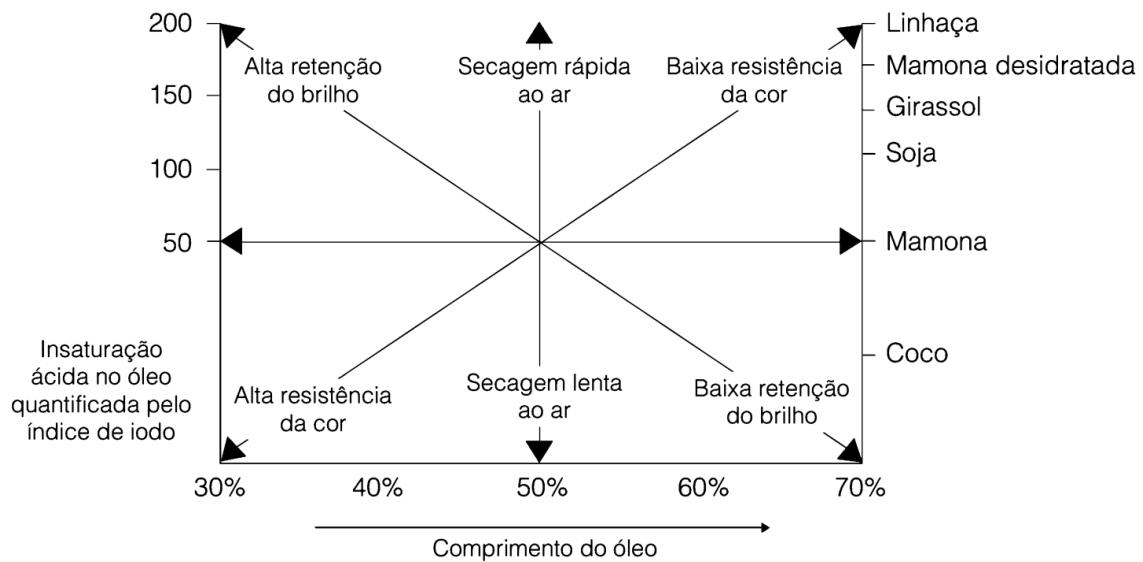
Óleo	Índice de lodo	Velocidade de Secagem ao Ar	Retenção de Cor
Tungue	170		
Linhaça	180		
Mamona desidratada	155		
Girassol	130		
Soja	130		
Mamona cru	85		
Coco	9		

Fonte: Adaptado de Fazenda e Diniz (2009).

A Figura 2 representa os efeitos do comprimento do óleo nas principais propriedades de resina alquídica, sendo elas velocidade de secagem, retenção do brilho e resistência à cor, dessa forma, fica simples de se observar como cada óleo, em cada comprimento, possui diferentes intensidades para a mesma propriedade.

Em relação à retenção do brilho, quanto maior o comprimento do óleo menor é a retenção de brilho. O mesmo comportamento é válido para a resistência de cor, quanto maior o comprimento do óleo menor a resistência da cor.

Figura 2 – Efeitos causados nas resinas alquídicas de acordo com o tipo e o teor do óleo



Fonte: Fazenda e Diniz (2009).

Outra matéria-prima presente na síntese de resinas alquídicas são os polióis, sendo os mais usados: Glicerina, Etilenoglicol, Trimetilopropano, Pentaeritritol e outros. De acordo com Dickelmann (1988), a mudança dos polialcoois utilizados interfere nas propriedades da resina obtida. Por exemplo, comparando resinas feitas com glicerina e pentaeritritol, nota-se maior viscosidade na resina feita com o segundo polialcool citado, bem como maior dureza, maior resistência ao intemperismo, menor amarelamento, obtenção de resinas com maior comprimento em óleo, entre outras vantagens frente a glicerina. Vale pontuar também que o trimetilpropano e neopentiglicol, polióis são bastante usados em sistemas termocuráveis com resinas uréicas e melamínicas.

De acordo com Fazenda (2009), os poliácidos podem ser empregados na forma de um ácido ou na forma de um anidrido. Encontra-se nessa categoria de matéria-prima o anidrido ftálico como o mais utilizado na síntese de resinas alquídicas. O ácido benzóico, monofuncional, controla a funcionalidade e massa molecular do polímero, aumentando a dureza, atuando como um finalizador de cadeia. Já os ácidos isoftálico e teraftálico são mais usados em poliésteres para tintas em pó, contudo também são utilizados em resinas alquídicas para obtenção de propriedades específicas, como resistência

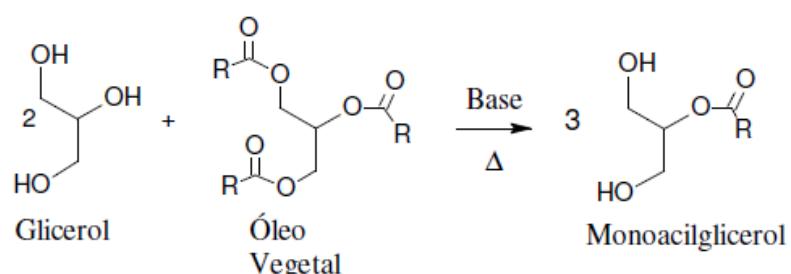
química e maior dureza. Já o anidrido trimelítico, trifuncional depois da abertura do anidrido, é extremamente útil no desenvolvimento de poliésteres e resinas alquídicas solúveis em água.

Os modificantes, última matéria-prima presente na síntese de resinas alquídicas, são acrescentados durante a polimerização de resina alquídica ficando, dessa forma, incorporado na estrutura polimérica. Tais itens são extremamente necessários já que as propriedades das resinas alquídicas podem ser melhoradas significativamente por meio da introdução de monômero vinílicos ou acrílicos em sua estrutura, bem como outras resinas (FAZENDA, 2009).

2.2 SÍNTSE DE RESINAS ALQUÍDICAS

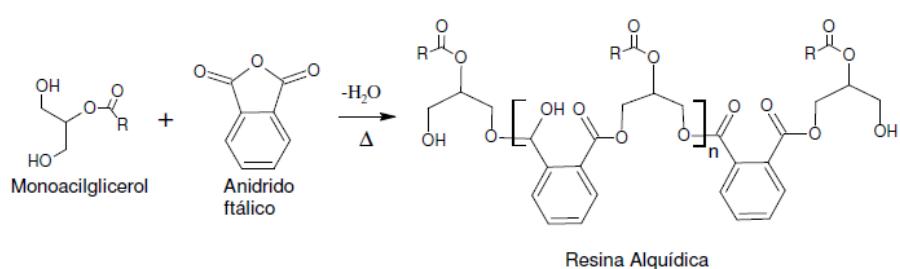
O processo de síntese de resinas alquídicas mais comum é conhecido como processo monoglicerídeo, este, por sua vez, ocorre em duas etapas, primeiramente acontece a alcoólise entre um óleo vegetal e um álcool polifuncional (Figura 3), já a segunda etapa se trata da esterificação (Figura 4), onde ocorre a policondensação com os poliacídios funcionais.

Figura 3 – Reação de Alcoólise



Fonte: Adaptado de Barrios (2008).

Figura 4 – Reação de Esterificação



Fonte: Adaptado de Barrios (2008).

Sabe-se que os óleos possuem baixa solubilidade com ácido polifuncional, dessa forma, a primeira etapa é essencial para convertê-lo em monoglicerídeo ou monéster.

A alcoólise é catalisada por sais de Bronsted, como óxido de cálcio e hidróxido de lítio, além disso, seu progresso é baseado na miscibilidade da mistura reacional em álcool, sendo que óleo e álcool polifuncional possuem baixa solubilidade. Na medida que a quantidade de glicerídeos vai aumentando a solubilidade aumenta e a alcoólise é considerada adequada para dar início à policondensação quando uma parte da mistura reacional se torna solúvel em três partes de metanol (BARRIOS, 2008).

2.3 EMULSIFICAÇÃO DE RESINAS ALQUÍDICAS

Emulsões no geral referem-se a sistemas formados por dois ou mais líquidos imiscíveis ou com solubilidade limitada entre si, onde uma das fases deve estar na forma de partículas pequenas no interior da outra. Emulsões normalmente possuem água dispersa em óleo (emulsão W/O), ou o contrário, óleo disperso em água (emulsão O/W). Os dois tipos são naturalmente instáveis, possuindo tendência, portanto, de se separar, necessitando da presença de um terceiro componente, denominado de emulsionante. Estas são substâncias anfifílicas que atuam reduzindo a tensão superficial entre as fases polar e apolar, permitindo, dessa forma, a estabilização do sistema.

Nas emulsões alquídicas, o polímero é emulsionado em água na forma de partículas na escala de nanômetros. A resina alquídica possui altíssima viscosidade comparada à água, o que, por sua vez, dificulta o processo de dispersão, que, portanto, pode ser por emulsificação direta ou por inversão de fase. É notória a dificuldade de reproduzir emulsões com tamanho de partícula pequeno suficiente devido a grande diferença de viscosidade entre as fases, tendo que conhecer e controlar diversas variáveis para sanar esse problema, como alto cisalhamento, taxa de adição da água, entre outros fatores (GALIP, 1995).

2.3.1 Processos de emulsificação

2.3.1.1 Técnica de emulsificação direta

As emulsões produzidas por esse método são conhecidas como emulsões normais, nesse caso a fase em que o surfactante é mais compatível é colocada no reator como fase contínua, em seguida acontece a adição da fase dispersa, e tais emulsões são cineticamente estáveis e por isso denominadas de normais. Portanto, no método de emulsificação direta, os agentes emulsificantes são adicionados na água e a fase oleosa é, portanto, acrescentada aos poucos para a formação de uma emulsão óleo em água (O/W) (ABIEV; VASILEV, 2015).

2.3.1.2 Técnica de emulsificação por inversão de fase

Outro método bastante utilizado nas indústrias é a emulsificação por inversão de fase, onde a emulsão água em óleo (W/O) inverte para uma emulsão óleo em água (O/W), ou o contrário dependendo do caso. Diferentemente do caso anterior, os emulsionantes são adicionados na fase óleo e a fase aquosa é adicionada lentamente, dessa forma, o sistema que se iniciou como uma emulsão W/O chega em um ponto crítico onde a emulsão inverte se tornando O/W (ABIEV; VASILEV, 2015).

Dentro da emulsificação por inversão de fase existem dois métodos de inversão, chamados de transicional ou catastrófico; para o primeiro método, transicional, acontecer, a afinidade do surfactante utilizado deve mudar durante o processo, ou pela mudança de temperatura ou pela variação da composição dos componentes da mistura de surfactantes em uma temperatura constante. É de suma importância entender que a afinidade do surfactante depende do seu HLB (Balanço Hidrofílico/Lipofílico), alterando tal balanço o emulsionante terá maior afinidade com a fase oleosa ou aquosa. Já no segundo método, catastrófico, o emulsionante obrigatoriamente tem maior afinidade pela fase dispersa, partindo desse método, o sistema inicialmente é bastante instável, porém se torna normal no meio do processo quando houver a inversão de fase (GONZÁLEZ, 2007).

Existem algumas vantagens no método de inversão de fase quando

comparado com a emulsificação direta, como, por exemplo, menor tamanho de partícula e maior estabilidade, além de uma viscosidade menor e melhor controle da formação de espuma. Neste método a água é adicionada de forma lenta, a uma temperatura constante, na resina alquídica sob agitação, e depois de uma certa quantidade de água adicionada acontecerá a inversão de fase, com a ajuda dos tensoativos previamente misturados ao polímero/resina, do sistema W/O para O/W (GONZÁLEZ, 2007).

2.3.2 Emulsionantes

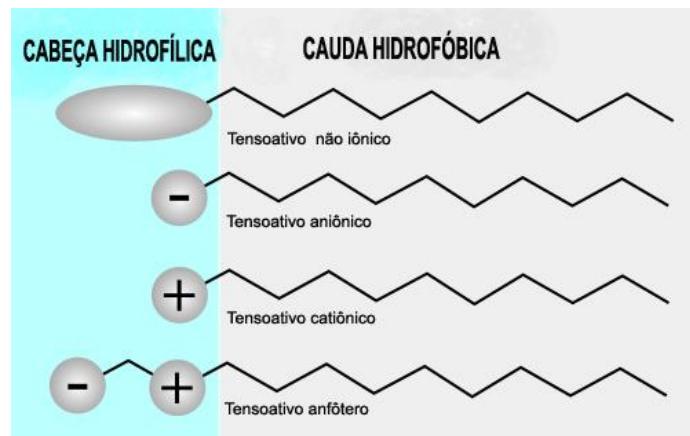
Os agentes emulsionantes, conhecidos como tensoativos ou surfactantes, embora utilizados em pequenas quantidades, são aditivos necessários para a formulação de tintas base água bem como emulsões de resinas alquídicas, poliésteres e epóxides, com aplicação conjunta de alto cisalhamento. Emulsionantes atuam facilitando a umectação/molhabilidade e dispersão de pigmentos, fornecem estabilidade em relação a sedimentação e flotação, além de provocar diminuição de espuma. Emulsões alquídicas apresentam boa estabilidade com baixas concentrações de tensoativos, uma vez que em altas concentrações aumentam a sensibilidade à água por exemplo (HELLGREEN; WEISSENBORN; HOLMBERG, 1999).

Contudo, vale ressaltar que, embora um menor teor de tensoativos proporcione melhor estabilidade, esse teor não pode ser tão pequeno devido ao pequeno tamanho de partícula que se almeja. Essa teoria foi apresentada por Deriss e Karlsson (2004) e outros estudos apresentados na literatura, como em Hartmann (2011), comprovam que um maior teor de emulsionante leva a um menor tamanho de partícula.

2.3.2.1 Tipos de emulsionantes

Os emulsionantes são classificados como não iônicos, iônicos (aniônico e catiônico) e anfóteros a depender de presença ou não de carga elétrica. Conforme representado na Figura (5).

Figura 5 – Representação dos tipos de emulsionantes.



Fonte: Fórmula Sabão Artesanal (2022)

Os emulsionantes aniónicos possuem carga negativa em sua parte hidrofílica, como os alquis sulfatos e sais de ácidos graxos. Estes emulsionantes são mais utilizados em formulações com baixa concentração de eletrólitos, pois durante a secagem a concentração de eletrólitos naturalmente cresce e aumenta o risco de coagulação de partículas. Por este motivo é comum o uso de combinações de emulsionantes na formulação de emulsões.

Já os emulsionantes catiônicos possuem carga positiva em sua parte hidrofílica, são exemplos de tensoativos catiônicos os sais halogenados de quaternários de amônio, como o cloreto de benzalcônio e brometo de cetrimônio.

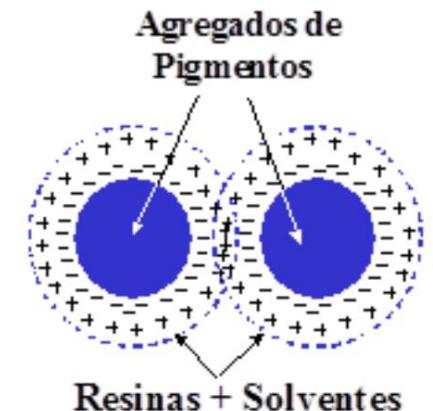
Os emulsionantes anfóteros, por apresentarem um grupo carboxila e um grupo amônio quaternário em sua cadeia, pode se comportar com um tensoativo catiônico ou aniónico, dependendo do pH da solução. Derivados de sultaína e betaína, bem como aminoácidos, são exemplos de tensoativos anfóteros.

Os surfactantes não iônicos não possuem cargas que causem alguma influência no meio, portanto ao serem dissolvidos em água não se ionizam. Como exemplo, podemos citar os nonilfenóis, as amidas e álcoois graxos etoxilados.

2.3.3 Mecanismos de estabilização

Os tensoativos iônicos atuam por estabilidade eletrostática, mecanismo de repulsão eletrostática, onde acontece a repulsão mútua das duplas camadas que circundam as partículas (Figura 6).

Figura 6 – Representação do mecanismo de repulsão eletrostática.

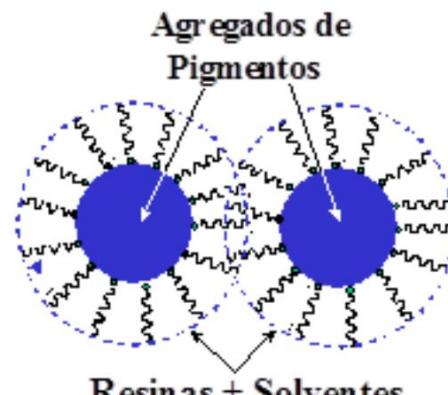


Fonte: Adaptado de DuPont (2003).

Nesse mecanismo todas as partículas dispersas possuem a mesma carga eletrostática, dessa forma, repelindo umas às outras e mantendo a emulsão estável (BEETSMA, 1998).

Os tensoativos não iônicos atuam por estabilidade estérica, mecanismo de impedimento estérico, oriundos das partículas com camada de partículas solvatadas pelo meio (Figura 7).

Figura 7 – Representação do mecanismo de impedimento estérico.

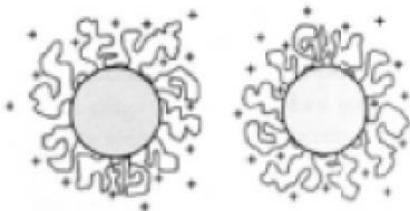


Fonte: Adaptado de DuPont (2003).

Já nesse mecanismo, todas as partículas devem ser cobertas por cadeias poliméricas, criando, portanto, uma repulsão estérea. A vantagem desse mecanismo é que é menos sensível à presença de íons, contudo são necessárias altas concentrações para alcançar a estabilização. Nas emulsões alquídicas são os emulsificantes não iônicos os responsáveis por essa repulsão (BEETSMA, 1998).

O mecanismo de repulsão eletroestérea trata-se da combinação da estabilização iônica e a não iônica cineticamente estáveis, porém, muito sensíveis a presença de eletrólitos. O mecanismo de estabilização por repulsão eletroestérea é representado na Figura 8.

Figura 8 – Representação do mecanismo de estabilização por repulsão eletroestérea

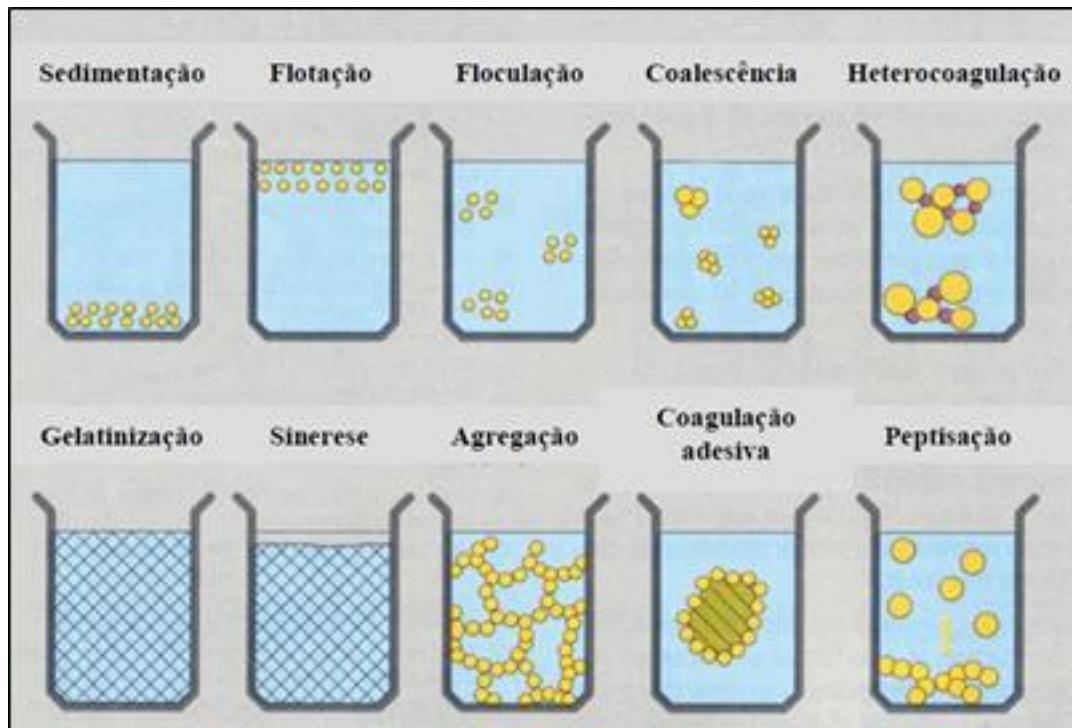


Fonte: Adaptado de Hartmann (2011).

2.4 ESTABILIDADE DAS EMULSÕES

Um fator crucial na estabilidade é um menor tamanho de partícula, para isso é necessária uma ótima escolha dos emulsionantes, controle do processo de emulsificação entre outros fatores (WANG; JONES, 2000). A Figura 9 ilustra as possíveis formas de instabilidade que podem ocorrer.

Figura 9 – Representação das possíveis formas de instabilidade em emulsões.



Fonte: Verkholtsev (1997).

Como ilustrado na Figura 9, existem diversos tipos de mecanismos de desestabilização das emulsões. A sedimentação refere-se à separação devido à movimentação de gotículas da emulsão que apresentam densidade superior à fase contínua.

A floculação acontece quando duas gotas são aderidas por contato, se unindo em uma gota, fenômeno conhecido como coalescência. A flotação ou *creaming* refere-se à separação devido à movimentação de partículas floculadas com densidade menor que a fase contínua.

A coagulação juntamente com a agregação e gelatinização são formas de instabilidade agregativas. O fenômeno de coagulação é irreversível e algumas vezes parcialmente reversível, sendo este último fenômeno conhecido como peptização.

Na aglomeração ocorre fusão de partículas gerando partículas maiores. No fenômeno conhecido como sinérese ocorre a contração de estrutura do polímero gelatinado e espontânea separação líquida.

Os mecanismos influenciam uns aos outros no processo de quebra da

emulsão, possibilitando o acontecimento de mais de um destes fenômenos simultaneamente. O tamanho de partícula das emulsões é o parâmetro principal que determina a cinética de desestabilização. As emulsões devem possuir estabilidade ao serem armazenadas, por meses, bem como estabilidade mecânica para suportar bombeamento comum de indústria de tintas.

2.5 ANÁLISE DO TAMANHO DE PARTÍCULA

A partir de um recipiente contendo alta quantidade de partículas, um feixe de luz, a uma distância fixa, mede as flutuações da intensidade da luz emitida, uma vez que as partículas estão se movimentando de forma aleatória no líquido, ou seja, um movimento Browniano.

A distância que as ondas espalhadas chegam até o detector muda de acordo com o tempo, pois a luz pode sofrer interferências construtivas ou destrutivas a depender das distâncias viajadas até o detector, o que ocasiona diferenças de intensidade. Essas diferenças de intensidade de espalhamento da luz espalhada, no que lhe concerne, estão relacionadas com a velocidade das partículas, ou seja, partículas maiores se movimentam mais lentamente que partículas menores, fornecendo flutuações de decaimento mais lentas, além disso, exatamente o inverso acontece para partículas menores.

As medidas de intensidade da luz resolvidas no tempo são usadas para calcular uma função de auto-correlação $C(t)$, t sendo o tempo de decaimento.

À medida que o tempo de decaimento aumenta, perde-se correlação entre as intensidades da luz determinadas em diferentes momentos, e a função se aproxima do ruído de fundo, representado pela constante B na Equação (1), porém para tempos curtos a correlação é alta. Portanto, entre esses dois extremos a função decaem de forma exponencial. Considerando uma monodispersão de partículas rígidas globulares, a função de $C(t)$ pode ser representada por.

$$C(t) = Ae^{-2\Gamma t} + B \quad \text{Equação (1)}$$

Sendo A é uma constante óptica determinada pelo desenho do

equipamento, t é o tempo de decaimento, B é uma constante que representa o ruído de fundo e Γ é a função que está relacionada com as relaxações das flutuações, Equação (2).

$$\Gamma = Dq^2 [\text{Rad/s}] \quad \text{Equação (2)}$$

Onde D é o coeficiente de difusão das partículas e q é o vetor de onda da luz espalhada, que, por sua vez, está representado na Equação (3).

$$q = \left(\frac{4\pi\eta}{\lambda_0} \right) \sin \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad \text{Equação (3)}$$

Onde η é o índice de refração do líquido que dispersa as partículas, Θ é o ângulo de detecção da luz espalhada e λ_0 é o comprimento de onda da luz incidente.

Os aparelhos utilizados para medir tamanho de partículas possuem um programa para encontrar a curva que melhor se ajusta aos pontos da função $C(t)$ experimental, ou seja, encontra um valor apropriado para Γ , substituindo esse valor na Equação 2, encontra-se um valor para D . Por fim, substituindo D na equação 4 acha-se o diâmetro hidrodinâmico médio das partículas.

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta(t)d} [\text{cm}^2/\text{s}] \quad \text{Equação (4)}$$

Na Equação 4 k_B é a constante de Boltzmann, $\eta(t)$ é a viscosidade do líquido no qual a partícula está se movimentando, T é a temperatura e d é o diâmetro hidrodinâmico médio da partícula.

3 METODOLOGIA

Vale ressaltar que a composição de química das matérias-primas utilizadas, como a resina alquídica e tensoativos fornecidos pela Oxiteno, bem como a formulação da emulsão, não estão descritas neste trabalho por motivos de segredo de indústria, pois o produto está em desenvolvimento e possui pretensão de lançamento no mercado em um futuro próximo.

Primeiramente foi feito um planejamento dos protótipos a serem produzidos. Este planejamento foi desenvolvido para analisar as influências da relação entre os tensoativos iônico e não-iônico, taxa de adição de água e tipo do disco utilizado (Tabela 4.)

Tabela 4 – Planejamento dos protótipos

Protótipo	Teor de Tensoativos (%)	Relação Tensoativo Não-Iônico/Iônico (%)	Taxa de Adição de Água (mL/min)	Disco Utilizado
1	8	50:50	3,6	Hélice Basculante
2	8	70:30	3,6	Hélice Basculante
3	8	80:20	3,6	Hélice Basculante
4	8	80:20	3,6	Cowless
5	8	80:20	100	Cowless

Fonte: Autor (2022).

É de suma importância entender o motivo de todos os protótipos possuírem teor de tensoativos fixado em 8 %, isso se dá, pois, amostras da resina 100 % sólidos, amostra da resina antes de diluir, foram enviadas para a Oxiteno encontrar, a partir dos tensoativos desenvolvidos por eles, qual seria

a quantidade ideal de tensoativos para o processo de emulsificação. Encontrou-se o valor ótimo de 8 %.

3.1 PROCEDIMENTO DE EMULSIFICAÇÃO PARA A RESINA ALQUÍDICA

3.1.1 Matérias-primas

As matérias-primas necessárias para o processo de emulsificação são a resina alquídica 100 % sólidos, amostra da resina antes da etapa de diluição com solvente, ou seja, sem a presença de voláteis, o agente neutralizante ou alcalinizante, os tensoativos não-iônico e iônico, em diferentes proporções, e a água desmineralizada.

3.1.2 Método

Inicialmente foi colocado toda a massa de água necessária da formulação em um Erlenmeyer e vinculou ao final da mangueira, representado à direita da Figura 10. Adicionou a resina alquídica no balão e colocou-se no sistema submerso no silicone até metade do balão, representado no centro da Figura 10, regulando a temperatura do aquecedor do silicone na temperatura de operação estudada, 80°C, temperatura adotada com ideal para o processo após análise de viscosidade em função da temperatura da resina 100% sólidos.

Figura 10 – Montagem do sistema de emulsificação



Fonte: Autor (2022).

Quando a resina estava $\pm 5^{\circ}\text{C}$ da temperatura de operação, iniciou-se a adição de neutralizante gota a gota, feito a adição completa, aguardou 5 minutos. O processo foi feito com velocidade de rotação de 280 rpm.

Logo após, adicionou-se os tensoativos começando sempre pelo tensoativo aniônico e depois o não iônico, ao finalizar a adição aguardou-se 15 minutos.

Ao fim da adição dos tensoativos, iniciou-se a adição da água através da bomba dosadora. Para saber quando a reação inverteu utilizou-se um bêquer com água e uma bagueta de vidro, a cada 5 ou 10 minutos, a depender da análise do operador, retirou-se uma pequena quantidade do produto com a ponta da bagueta e tentou solubilizá-lo em água. A inversão foi constatada quando há solubilização completa da alíquota em água.

Após ter ocorrido a inversão de fase da emulsão, deixou-se homogeneizar por aproximadamente 10 minutos.

Caso a água total da formulação acabasse e não tivesse ocorrido a inversão, seria adicionado mais água até inverter, registrando esse valor excedente para conhecer a massa final de água adicionada.

O disco utilizado na montagem do sistema, representado na Figura 9, foi o disco hélice basculante, ilustrado na Figura 11.

Figura 11 – Haste com Hélice Basculante



Fonte: Autor (2022).

Outra montagem do sistema de emulsificação foi utilizada no processo de produção dos protótipos 4 e 5. O sistema consiste em uso

de galão metálico, banho-maria, furadeira de bancada e uma bureta para adição de água (Figura 12).

Figura 12 – Sistema adaptado para uso do disco Cowless



Fonte: Autor (2022).

A Figura 13 apresenta o modelo do disco Cowless utilizado.

Figura 13 – Disco Cowless



Fonte: Autor (2022).

3.2 TAMANHO DE PARTÍCULA

O tamanho de partícula das emulsões estudadas foi determinado a partir do Zetasizer Lab, da marca Malvern Panalytical (Figura 14), que apresenta alta resolução na determinação do tamanho de partícula de emulsões. O princípio do equipamento baseia-se no espalhamento dinâmico de luz, este, por sua vez, baseia-se, nas flutuações da intensidade da luz espalhada pelas partículas, em função do tempo.

Figura 14 – Representação do Zetasizer Lab



Fonte: Malvern Panelytical (2022)

Inicialmente, colocou-se uma quantidade específica da amostra a ser analisada dentro uma cubeta, em seguida esta foi inserida no aparelho e em alguns minutos o software, o qual o aparelho está relacionado, emitiu um gráfico com o tamanho de partícula da amostra estudada. As análises foram feitas em triplicata.

Com dito anteriormente, o projeto foi feito em parceria com a Oxiteno, devido ao fornecimento dos tensoativos usados como matéria-prima das emulsões e disponibilização de laboratório para realização de análise de tamanho de partícula, dessa forma, vale

ressaltar que amostras da resina teste foram enviadas para a Oxiteno para que pudessem reproduzir emulsões com as condições solicitadas.

3.3 ESTABILIDADE NATURAL

A estabilidade natural é um método tradicional e visual, que consiste no acompanhamento periódico das amostras. A análise visual consiste em perceber características notáveis de cor, presença de impurezas e acompanhamento diário, por mais de 4 meses, dessa forma, será possível perceber a separação de fase, caso venha a acontecer.

As amostras foram colocadas em recipientes de vidro de 250 mL e em seguida, analisadas diariamente à temperatura ambiente, $25^{\circ}\text{C} \pm 1$, e dentro da estufa à 55°C .

3.4 VISCOSIDADE BROOKFIELD

A viscosidade é um método de determinação da resistência a fluidez de um líquido em função da força de cisalhamento aplicada. A viscosidade foi avaliada através da viscosidade de Brookfield que se baseia na resistência do fluido ao movimento de uma hélice/disco rotatório.

O viscosímetro Brookfield possui diferentes velocidades de rotação e spindles. A análise foi feita com a amostra dentro de um recipiente metálico cilíndrico, semelhante a um Becker, de 250mL, cerca de 90% do volume ocupado, a uma temperatura de $25^{\circ}\text{C} \pm 1$.

A Figura 15 apresenta o viscosímetro Brookfield usado para análises.

Figura 15 – Viscosímetro Brookfield.



Fonte: Autor (2022).

3.5 MEDIDAS DE pH

A concentração de íon H⁺ é analisada com a amostra a temperatura ambiente, 25°C±1, dessa forma, a amostra, que estava a 80°C, foi resfriada, e, com o auxílio de um pHmetro, previamente calibrado com soluções tampão, foi feita a medição do pH.

3.6 TEOR DE SÓLIDOS

O teor de sólidos corresponde ao conteúdo não-volátil da emulsão e foi determinado através de uma balança determinadora de umidade, Moisture Analyzer, modelo HE53 da marca METTLER TOLEDO, representado na Figura 16.

Figura 16– Balança determinadora de umidade.



Fonte: Autor (2022).

Aproximadamente um grama da amostra foi pesada em um recipiente específico para a balança de sólidos, previamente limpo e tarado, em seguida a amostra foi aquecida a uma temperatura de 140°C e mantida nessa temperatura até não existir mais a presença de voláteis, por fim, foi informado no visor do equipamento a porcentagem de não-voláteis.

3.7 ÍNDICE DE ACIDEZ

Está relacionado com a determinação da acidez de uma amostra através de reação de neutralização ácido base. As amostras foram dissolvidas em uma mistura de xileno/etanol 1/1, e em seguida, tituladas com solução de hidróxido de potássio de concentração conhecida, KOH 0,1M, utilizando a fenolftaleína como indicador. O índice de acidez foi calculado a partir da equação 5.

$$\text{Índice de Acidez} \left(\frac{\text{mgKOH}}{\text{g}} \right) = \frac{V \cdot M \cdot 56,1}{m} \quad \text{Equação (5)}$$

Onde V trata-se do volume de KOH gasto na titulação, m é a massa da amostra, 56,1 é a massa molar do KOH e M é a molaridade do titulante.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Antes de apresentar os resultados referentes às emulsões é necessário analisar os resultados da resina 100 %, sem presença de voláteis.

4.1 ANÁLISES NA RESINA 100% SÓLIDOS

4.1.1 Índice de acidez

O valor encontrado para o índice de acidez da resina alquídica 100% sólidos foi de 12,14 mg KOH/mg, de acordo com a Oxiteno, empresa que atuou como parceira auxiliando em algumas análises, o índice de acidez deve ficar em torno de 10 mg KOH/mg para obter melhores resultados de estabilidade das emulsões futuras. Valores maiores que 13 mg KOH/mg, em estudos feitos pela Oxiteno, encontrou-se problemas de estabilidade nas emulsões, dessa forma, a resina em análise está dentro das especificações internas par acidez.

De acordo com Hartmann (2011), a acidez é uma característica avaliada durante a preparação e estabilidade das emulsões, uma vez que está diretamente relacionada com a solubilidade dos emulsionantes na resina alquídica e nas emulsões desenvolvidas.

4.1.2 Viscosidade

Como já comentado, este trabalho tem como objetivo desenvolver uma emulsão de resina alquídica solúvel em água com zero VOC, dessa forma, a resina alquídica utilizada para realizar as emulsificações foi coletada exatamente antes de sua diluição com solvente, etapa presente em sua produção industrial visando melhor manuseio, armazenamento e teor de sólidos ideal para ser usado na fabricação de tintas base solvente no dia a dia.

Fica evidenciado, portanto, que a amostra de resina antes da diluição, ou seja, 100% sólidos, possui alta viscosidade a temperatura ambiente, tornando inviável seu manuseio para realizar qualquer teste. Com intuito de encontrar a temperatura ideal do processo em que a resina seja manuseável e o processo de emulsificação possível, foi feito uma curva de viscosidade em função da temperatura

A Tabela 5 apresenta os resultados da análise da viscosidade em função da temperatura para uma amostra aquecida até 100°C e analisada, através do viscosímetro citado anteriormente, à medida que a resina foi esfriando.

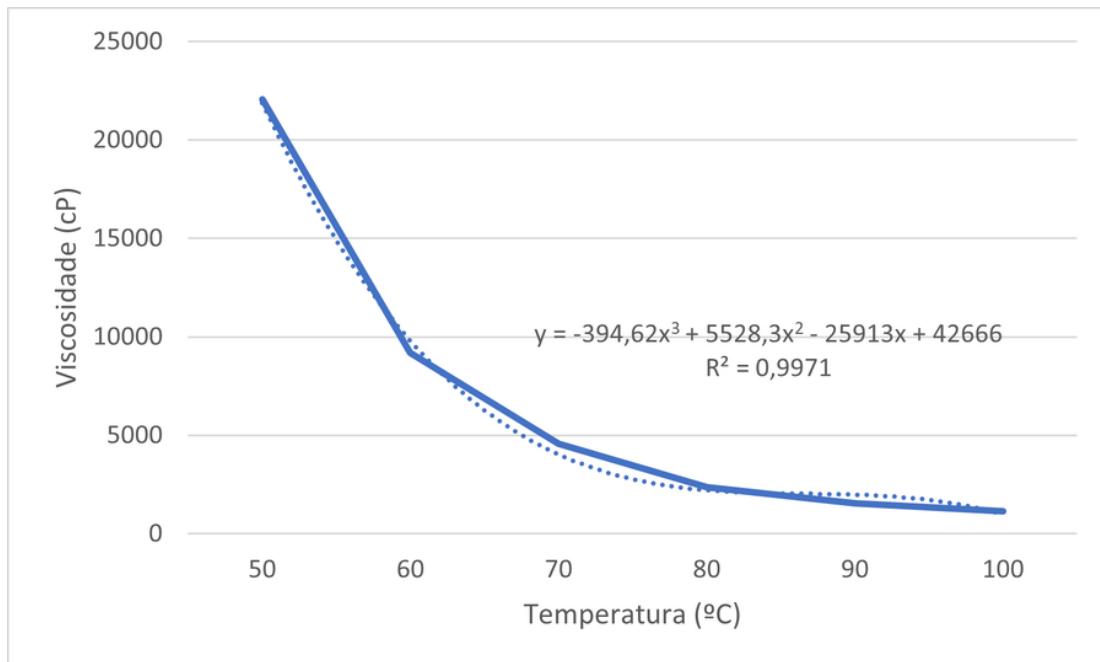
Tabela 5 – Análise da viscosidade em função da temperatura

Temperatura (°C)	Viscosidade (cP)
50	22080
60	9180
70	4560
80	2377
90	1548
100	1125

Fonte: Autor (2022).

A partir dos dados informados na Tabela 5, foi possível criar, com o auxílio do Microsoft Excel, uma curva de viscosidade em função da temperatura (Figura 17).

Figura 17 – Curva de viscosidade da resina 100% sólidos em função da temperatura



Fonte: Autor (2022).

A partir da análise da Figura 17, chegou-se à conclusão de que a temperatura ideal para realizar o processo é em torno de $80\pm5^{\circ}\text{C}$, nota-se que a partir de 80°C a curva não possui alta inclinação e, portanto, uma viscosidade quase constante, considerando melhor manuseio e segurança do processo nesta temperatura.

A temperatura estabelecida com ideal para o processo está coerente com resultados encontrados na literatura, em Hartmann (2011), por exemplo, utilizou-se a temperatura de 85°C para o processo de emulsificação. Bem como em Pilz (2016), foi realizado um estudo variando a temperatura do processo de emulsificação, entre 80 e 110°C , e foi encontrado menores tamanhos de partículas na temperatura de 80°C , sendo verificado que nas temperaturas mais próximas de 100°C houve a hidrólise do polímero e que a ação dos tensoativos foi afetada pelo aumento da temperatura.

4.2 ESTABILIDADE NATURAL

Foi feito uma análise visual imediatamente após o fim do processo de emulsificação e 24 horas depois à temperatura ambiente, após essas duas análises, amostras de cada protótipo foram para estufa à 55°C, temperatura estabelecida com padrão interno para análise de *Shelf Life*, com o intuito de avaliar aceleradamente a estabilidade das emulsões.

A Tabela 6 contém dados das características analisadas e resultados de estabilidade.

Tabela 6 – Análise dos protótipos ao fim do processo e após 24 horas

Protótipo	Análise fim do processo					Análise 24h após o processo			
	Impurezas	Cor	Aspecto Visual	pH	Viscosidade(cP)	Solubilidade em água	Impurezas	Cor	Aspecto Visual
1	Ausente	Levemente amarelada	Homogênea, sem separação	2,22	25090	Média, presença de tack após lavagem com água	Ausente	Levemente amarelada	Presença de pequena sinérese de fácil homogeneização
2	Ausente	Esbranquiçada	Homogênea, sem separação	2,5	377,6	Alta	Ausente	Esbranquiçada	Homogênea, sem separação
3	Ausente	Esbranquiçada	Homogênea, sem separação	2,6	360,4	Alta	Ausente	Esbranquiçada	Homogênea, sem separação
4	Ausente	Esbranquiçada	Homogênea, sem separação	2,75	320	Alta	Ausente	Esbranquiçada	Homogênea, sem separação
5	Ausente	Esbranquiçada	Homogênea, sem separação	2,7	140,5	Alta	Ausente	Esbranquiçada	Homogênea, sem separação

Fonte: Autor (2022).

Analisando os dados apresentados na Tabela 6, verifica-se que apenas o protótipo 1 apresentou resultados divergentes em relação aos outros protótipos, cor amarelada, viscosidade 70 vezes maior que a médias dos outros protótipos, mostrando falha no processo de emulsificação, pois, de acordo com Watson (2002), as dispersões preparadas pela técnica de inversão de fase que apresentam viscosidade significativamente mais alta possuem maior tamanho de partícula.

O protótipo 1 também apresentou menor solubilidade em água, devido à presença de tack, pegajosidade, após lavagem. Após 24 horas de processo, apresentou uma pequena separação líquida, sinérese, porém de fácil homogeneização. Todos esses aspectos apresentados são referentes ao fato do protótipo 1 não possuir as melhores condições de emulsificação, comparando com os outros protótipos é possível concluir que o problema foi a proporção dos tensoativos não-iônico e aniónico utilizada, 50:50. Situação coerente com a relatada por Hartmann (2011), que apenas obteve ótimos resultados de tamanho de partícula e estabilidade com maiores proporções de tensoativo não-iônico,

A Tabela 7 apresenta dados de estabilidade a longo prazo, sendo uma parte estabilidade de prateleira em ambiente controlado à 25°C e outra parte estabilidade acelerada em estufa com temperatura controlada de 55°C.

Tabela 7 – Análise de estabilidade de prateleira e acelerada em estufa

Protótipo	Análise estabilidade 25°C				Análise estabilidade 55°C			
	7 dias	15 dias	30 dias	100 dias	7 dias	15 dias	30 dias	100 dias
1	Estável	Estável	Estável	Estável	Flocação	Separção	-	-
2	Estável	Estável	Estável	Estável	Estável	Estável	Estável	Estável
3	Estável	Estável	Estável	Estável	Estável	Estável	Estável	Estável
4	Estável	Estável	Estável	Estável	Estável	Estável	Estável	Estável
5	Estável	Estável	Estável	Estável	Estável	Estável	Estável	Estável

Fonte: Autor (2022).

Analizando os resultados apresentados na Tabela 7 nota-se que o protótipo 1 foi o único que não apresentou estabilidade quando submetido à estufa à 55°C por uma semana, uma vez que houve flocação (Figura 18). Além disso, com 15 dias de estufa ele apresentou um problema de estabilidade conhecido como sedimentação (Figura 19), a fase óleo localizada no fundo e a fase polar na fase superior.

Figura 18 – Protótipo 1 após 7 dias à 55°C

Fonte: Autor (2022)

Figura 19 – Protótipo 1 após 15 dias à 55°C



Fonte: Autor (2022).

Os resultados encontrados analisando o protótipo 1 já eram esperados, pois a proporção entre os tensoativos não iônicos e iônicos, de acordo com a Oxiteno, empresa que produz e forneceu os tensoativos, seria recomendável uma quantidade maior de tensoativo não iônico, quando comparado com o tensoativo iônico. Além de, como dito anteriormente, estar alinhado com os resultados de Hartmann (2011).

Já todos os outros protótipos obtiveram resultados de estabilidade, de prateleira ou em estufa, satisfatórios e semelhantes, ou seja, mantendo o aspecto obtido ao fim do processo, uma emulsão fluida e esbranquiçada, por mais de 3 meses em estufa à 55°C.

A Figura 20 apresenta o protótipo 2 após 90 dias à 55°C, enquanto a Figura 21 apresenta o protótipo 5 após 90 dias à 55°C.

Figura 20 – Protótipo 2 após 90 dias à 55°C



Fonte: Autor (2022).

Figura 21– Protótipo 5 após 90 dias à 55°C



Fonte: Autor (2022).

Analizando a Figura 20, protótipo 2 após 90 dias em estufa à 55°C, e a Figura 21, protótipo 5 após 90 dias em estufa à 55°C, percebe-se que as duas amostras apresentam o mesmo aspecto, uma emulsão fluida de baixa viscosidade, esbranquiçada e de alta solubilidade em água, características importantes de um ótimo processo de emulsificação.

De acordo com Pilz (2016), o aspecto esbranquiçado, homogêneo e sem separação são características de emulsões

estáveis, onde o processo de inversão de fase ocorreu com sucesso.

4.3 TAMANHO DE PARTÍCULA

A análise de medição dos diâmetros das partículas foi realizada por um laboratório da empresa Oxiteno, parceira nesse projeto, em São Paulo.

A Tabela 8 apresenta resultados para cada protótipo desenvolvido.

Tabela 8 – Dados de tamanho de partícula para cada protótipo

Protótipo	Diâmetro médio das partículas (nm)
1	7289,3
2	231
3	234
4	228
5	221,5

Fonte: Autor (2022).

O time de pesquisa e desenvolvimento da Oxiteno responsável por reproduzir a emulsão da resina alquídica de forma paralela obteve os mesmos resultados, confirmado a informação localizada passada anteriormente por eles, que a faixa ideal de tamanho de partícula é de 200 a 500 nm.

De acordo com Pilz (2016), a faixa ideal de tamanho de partícula é entre 100 e 300 nm, em seu trabalho Pilz obteve emulsões estáveis por mais de 3 meses possuindo diâmetro médio de partícula em torno de 150 a 200 nm.

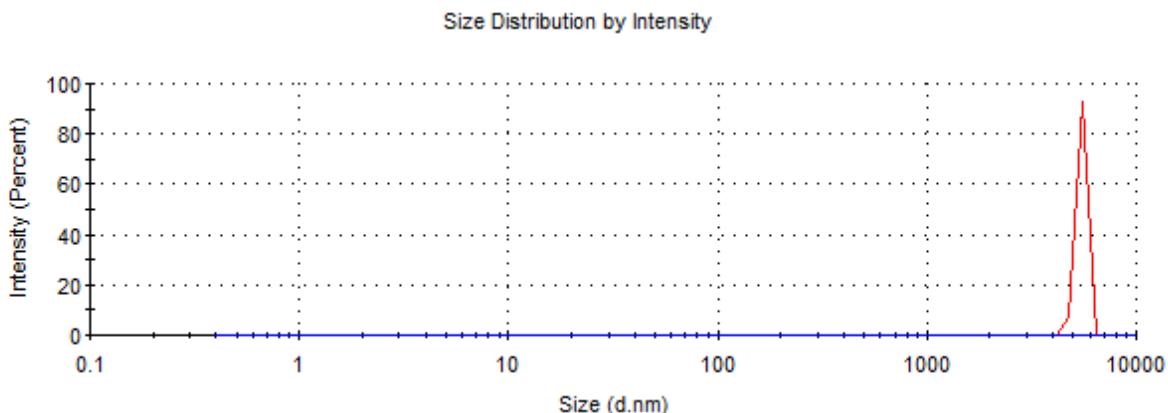
Em Hartmann (2011) é citado que a faixa de 100 a 300 nm é a ideal para emulsões estáveis, além disso, os resultados apresentados em seu trabalho demonstraram que emulsões com

tamanho de partícula médio de 160 nm obtiveram ótimos resultados de estabilidade, ao contrário das emulsões com tamanho de partícula em torno de 960 nm.

Dessa forma, os resultados encontrados neste trabalho, para os protótipos 2, 3, 4 e 5, estão condizentes com os resultados encontrados pelo laboratório de pesquisa e desenvolvimento da Oxiteno, Pilz (2016) e Hartmann (2011). Como dito anteriormente, o protótipo 1 não obteve resultados satisfatórios devido à proporção entre os tensoativos não-iônico e aniônico.

A Figura 22 representa um gráfico emitido pelo software do aparelho Zetasizer Lab para o diâmetro médio das partículas do protótipo 1.

Figura 22 – Tamanho de partícula protótipo 1

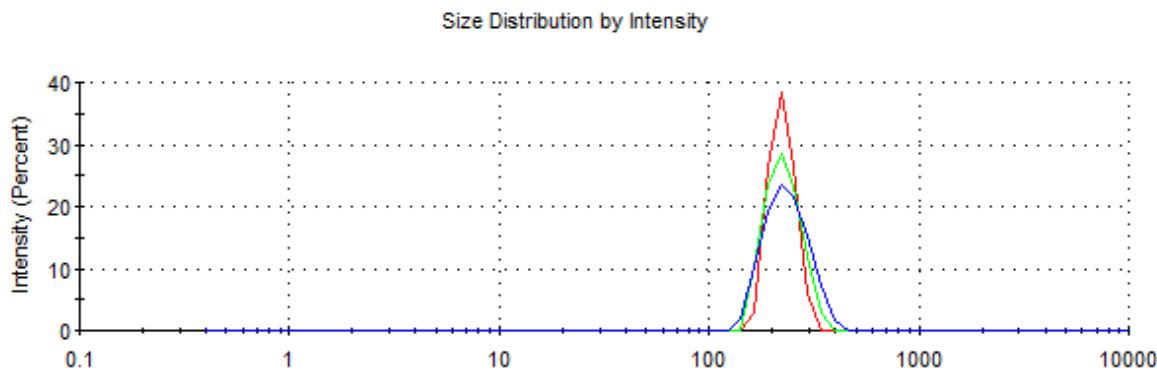


Fonte: Autor (2022).

Analisando a Figura 22, fica claro que os 3 gráficos emitidos, já que a análise foi em triplicata, estão sobrepostos e com pico de intensidade no diâmetro médio das partículas de 7300 nm, aproximadamente. Este valor informa um altíssimo tamanho de partícula, indicando um processo de emulsificação inadequado.

A Figura 23 representa um gráfico emitido pelo software do aparelho Zetasizer Lab para o diâmetro médio das partículas do protótipo 2.

Figura 23 – Tamanho de partícula protótipo 2

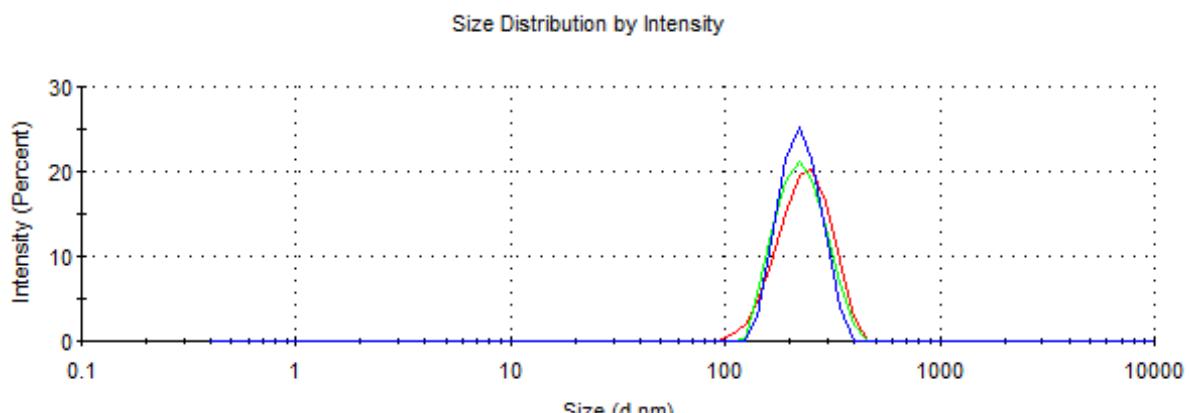


Fonte: Autor (2022).

Analizando a Figura 23, percebe-se 3 gráficos com picos de intensidade levemente diferentes entre si, porém no mesmo diâmetro médio de partícula, aproximadamente 230 nm, indicando um ótimo tamanho de partícula por estar dentro da faixa estabelecida como ideal pelo laboratório de pesquisa e desenvolvimento da Oxiteno, bem como Pilz (2016) e Hartmann (2011).

A Figura 24 representa um gráfico emitido pelo software do aparelho Zetasizer Lab para o diâmetro médio das partículas do protótipo 5.

Figura 24 – Tamanho de partícula protótipo 5



Fonte: Autor (2022).

Analizando a Figura 24 percebe-se 3 gráficos com picos de intensidade muito semelhantes no diâmetro médio de partícula de 230 nm aproximadamente, portanto, assim como o protótipo 2 representado na Figura 19, possui tamanho de partícula médio dentro da faixa estabelecida como

ideal.

4.4 PROPORÇÃO IDEAL ENTRE OS TENSOATIVOS

Analisando os resultados das Tabelas 5, 6 e 7 e associando os dados de estabilidade e tamanho de partícula com as proporções de tensoativos não iônico e iônico percebe-se que os melhores resultados são encontrados nas proporções 70:30 e 80:20, possuindo resultados levemente melhores na proporção 80:20. Totalmente coerente com o encontrado por Hartmann (2011), que realizou testes variando as proporções de tensoativo não iônico e iônico de 20:80 até 90:10, chegando à conclusão de que a proporção ideal é 80:20.

4.5 INFLUÊNCIA DO DISCO UTILIZADO

O protótipo 4 é idêntico ao protótipo 3, porém foi feito em outro sistema, adaptado para ser possível usar o disco Cowless.

A Tabela 8 demonstra que os tamanhos de partícula encontrados nos protótipos 4 e 5 são aproximadamente 3 % menores e, portanto, o processo de emulsificação foi superior. Dessa forma, infere-se que o tipo do disco utilizado não possui influência determinante no produto obtido, porém o disco *cow/less* apresentou resultados melhores.

Como o uso do disco *cow/less* necessita geralmente de maior energia elétrica e consequentemente maior custo, a pequena melhora que ele gerou nos resultados não compensa o processo, dessa forma, é prudente utilizar o disco que gere menor custo para a produção.

4.6 INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE ADIÇÃO DE ÁGUA

No protótipo 5 foi reproduzido o mesmo procedimento que o protótipo 4, mesmo teor de tensoativos, proporção entre eles e disco utilizado, porém com uma taxa de adição de água bem maior, o protótipo 5 foi realizado com uma taxa de adição de água de 100 mL/min e o

protótipo 4 com uma taxa de adição de água de 3,6 mL/min.

O esperado é que o tamanho de partícula aumente no protótipo 5, uma vez que no protótipo 4, com a adição de água mais lenta, cada gota consegue se dispersar melhor no meio à medida que é inserida. Dessa forma, uma das medidas tomadas foi aumentar a rotação do disco, chegando em um valor de 1200 rotações por minuto (rpm), para que, mesmo com uma adição mais rápida de água, a mesma consiga se dispersar bem no meio.

Analizando a Tabela 8, percebe-se que a diferença de tamanho de partícula obtidos nos protótipos 4 e 5 foi de 7 nm, possuindo resultados melhores no protótipo 5 quando a taxa de adição de água foi 28 vezes maior.

Todos os estudos já feitos sobre o tema encontrados na literatura foram realizados com a taxa de adição de água semelhante ao protótipo 4, em torno de 3,6 mL/min e rotação baixa, em torno 300 rpm. Em Pilz (2016), foi feito um estudo variando a taxa de adição de água de 2mL/min a 4mL/min, e associando com os resultados de estabilidade e tamanho de partícula. Com 2 e 3 mL/min obteve-se emulsões com ótima estabilidade, enquanto com 4 mL/min obteve-se os piores resultados de estabilidade independente da proporção de tensoativos usada.

Dessa forma, foi encontrado neste trabalho um novo método de produção, mais rápido e obtendo resultados semelhantes ao já relatados na literatura, Pilz (2016) e Hartmann (2011). Este método, por sua vez, torna mais viável a ideia de se reproduzir em escala industrial no ramo de tintas, pois a adição de água muito lenta tornaria o processo muito demorado quando se fala em uma produção de milhares de litros necessários.

4.6.1 Mudança de temperatura da água

Uma vez que o protótipo 5 teve uma adição de água muito mais rápida, 100 mL/min ao contrário dos outros protótipos que foram feitos com

3,6 mL/min, foi necessário que a água a ser adicionada fosse pré-aquecida em torno de 70°C, temperatura escolhida por ser próxima da temperatura do processo e suficientemente quente para não causar diminuições de temperatura durante à adição de água, ao contrário dos outros 4 protótipos que em seu processo de emulsificação a água foi inserida à temperatura ambiente, em torno de 25°C.

Essa mudança se deve ao fato de que caso a água fosse inserida à temperatura ambiente em alta quantidade poderia esfriar muito rápido o meio, aumentando a viscosidade e dificultando a incorporação da água, ocasionando a presença de sobrenadante no processo de emulsificação.

Esta medida pode ser vista na literatura quando Hartmann (2011) e Pilz (2016) relatam sobre a necessidade de pré-aquecer a água a 90°C para ser inserida no processo de emulsificação de resina alquídica.

5 CONCLUSÃO

Sobre o teor de emulsificantes, os dois tensoativos utilizados neste projeto, um tensoativo não iônico e um tensoativo iônico, são produtos desenvolvidos e fornecidos pela empresa Oxiteno, parceira do Grupo Iquine. O teor de emulsificante usado foi de 8% sobre o teor de sólidos da resina alquídica, valor sugerido pela empresa baseado em diversos testes feitos no desenvolvimento dos tensoativos.

Além disso, tem-se a relação ideal entre esses tensoativos, não iônico e iônico, com base nos resultados, de processo, estabilidade e tamanho de partícula foi possível concluir que as proporções 70:30 e 80:20 se mostraram bastante satisfatórias, sendo a 80:20 considerada ideal para o processo.

Sobre os diferentes sistemas utilizados para produzir as emulsões, um com o disco hélice basculhante e outro com o disco *cow/less*, os resultados mostraram não existir diferenças significativas de estabilidade e tamanho de partícula entre os dois sistemas, dessa forma, o material do reator, bem como do disco utilizado não apresentou influência determinante no produto, sendo possível a utilização dos dois.

Sobre a taxa de adição de água, os resultados mostraram que não foi um fator determinante no tamanho de partícula ou estabilidade do produto, pois utilizando uma taxa de 3,6 mL/min ou 100 mL/min obteve-se resultados muito semelhantes.

O tamanho de partículas ao fim da emulsificação ficou em torno de 200 a 500 nanômetros, associado a uma estabilidade ao longo de mais de 3 meses na estufa a 55°C, outro objetivo muito importante almejado que foi alcançado.

Sobre a estabilidade, foi possível produzir emulsões estáveis por muito tempo, sem nenhum problema de estabilidade temporal relacionado com separação de fases, problema este muito comum em emulsões que não tiveram o processo de emulsificação eficiente.

Por fim, fica claro, portanto, que o objetivo principal deste trabalho foi atingido, a obtenção de uma resina alquídica longa em óleo solúvel em água estável, obtida pelo processo de emulsificação por

inversão de fase.

Como mencionado nos objetivos, a avaliação da secagem da emulsão é essencial para a possível aplicação no desenvolvimento de uma tinta, sendo uma dificuldade encontrar secantes ideais para o sistema alquídico que compatibilize com o sistema aquoso, uma vez que a resina alquídica está emulsionada em água, contudo este estudo já foi iniciado, possuindo outra empresa como parceira, uma empresa global chamada Allnex que desenvolveu secantes específicos para esse sistema. Protótipos de tintas já foram desenvolvidos, possuindo alguns detalhes a se melhorar, porém, com resultados já satisfatórios, um esmalte base água com brilho de 80ºUB, equivalente a um sistema solvente, devido ao uso da emulsão desenvolvida, além da secagem realmente efetiva do filme. O projeto continuará em desenvolvimento para ser possível desenvolver a tinta, um esmalte sintético solúvel em água, buscando um produto de qualidade, ecológico e inovador para o mercado de tintas, incentivando outras marcas buscaram opções mais sustentáveis no desenvolvimento de novos produtos.

REFERÊNCIAS

ABIEV, S.R; VASILEV, M.P. **15th European Conference on Mixing**, Saint-Petersburg,Russia, 2015

BARRIOS, S. B.**Síntese de resinas alquídicas via catálise enzimática**. Porto Alegre. 2008. 162p. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

BEETSMA, J. Alkyds emulsion paints: properties, challenges and solutions. **Pigment & Resin Technology**, v. 27, n. 7, p. 12-19, 1998.

DERISS, M. J.; Karlsson, O, J; **Progress em Colloid & Polymer Science**, 2004, 124,149.

DIECKELMANN, G. Heinz, H.J. **The basics of Industrial Oleochemistry: a comprehensive survey of selected technologies based on natural oils and fats**, 1988.

DUPONT. Tintas e Vernizes. Apostila, 2003.

FAZENDA, J.M.R.; **Tintas & Vernizes Ciência e Tecnologia**; Edgard Blücher: SãoPaulo, 2009.

FÓRMULA SABÃO ARTEZANAL. Tensoativos. Disponível em: <https://formuladesabaoartesanal.com/tensoativos/>. Acesso em: 05 nov. 2022.

GALIP, A.; **Stable oil in water emulsions and a process for preparing same**, Depositante: Univever PLC. 1995, EP 0649867 A1.

GONZÁLEZ, M.R.; Madariaga, L.F.; Sadler, V.; Choplín, L.; Márquez, L.; Salager, J.L.; **Ind. Eng. Chem. Res**; 2007, 46, 3595.

HARTMANN, D. **Resinas alquídicas base água emulsionadas por inversão defase. Porto Alegre**. 2011. 90p. Dissertação (Mestrado Profissional em Química). Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

HELLGREN, A. C.; WEISSENBORN, P.; HOLMBERG, K. Surfactants in waterborne paints. **Progress in Organic Coatings**. v. 35, p. 79-87, 1999.

MALVERN PANALYTICAL. Zetasizer Lab. Disponível em: <https://www.malvernpanalytical.com/en/support/product-support/zetasizer-range/zetasizer-advance-range/zetasizer-lab>. Acesso em 05 nov. 2022.

PILZ, C. F. **Emulsão alquídica: Estudo do processo de inversão e do uso de um emulsionante biodegradável sobre as propriedades Físico-químicas**. Porto

Alegre, 2016. 130p. (Tese de doutorado em engenharia e tecnologia de materiais). Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

RODSRUD, G.; SUTCLIFFE, J.E.; **Surface Coatings International** JOCCA, 1994, 77, 1,7.

VERHOLANTSEV, V.V.; European Coatings Journal, 1997.

WANG, C.; JONES, F.N.; **Journal of Applied Polymer Science**, 2000.

WATSON, D. J; Mackley. M. R. **Colloids and surfaces A: Physicochemical Eng. Aspects**. 2002.

ZUCHINALI, F. F. **Otimização do processo produtivo de emulsão acrílica estirada para produção de tintas base água**. Florianópolis. 2017.97p. Dissertação (Mestrado em engenharia química). Universidade Federal de Santa Catarina.