



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**EMULSÃO ALQUÍDICA: ESTUDO DO PROCESSO DE INVERSÃO E
DO USO DE UM EMULSIONANTE BIODEGRADÁVEL SOBRE AS
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS**

CLÁUDIA FERRARI PILZ

ENGENHEIRO QUÍMICO

MESTRE EM ENGENHARIA EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DOS MATERIAIS

**TESE PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

Março, 2016



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**EMULSÃO ALQUÍDICA: ESTUDO DO PROCESSO DE INVERSÃO E
DO USO DE UM EMULSIONANTE BIODEGRADÁVEL SOBRE AS
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS**

CLÁUDIA FERRARI PILZ

ENGENHEIRO QUÍMICO

MESTRE EM ENGENHARIA EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DOS MATERIAIS

ORIENTADOR: PROF(a). DR(a). SANDRA EINLOFT

CO-ORIENTADOR: Prof(a). Dr(a). ROSANE LIGABUE

Tese realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre
Março, 2016**



**EMULSÃO ALQUÍDICA: ESTUDO DO PROCESSO DE
INVERSÃO E DO USO DE UM EMULSIONANTE
BIODEGRADÁVEL SOBRE AS PROPRIEDADES
FÍSICO-QUÍMICAS**

CANDIDATA: CLÁUDIA FERRARI PILZ

Esta Tese de Doutorado foi julgada para obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

DRA. SANDRA MARA OLIVEIRA EINLOFT - ORIENTADORA

DRA. ROSANE ANGÉLICA LIGABUE - CO-ORIENTADORA

BANCA EXAMINADORA

DR. CARLOS ARTHUR FERREIRA - DO PPG3M - UFRGS

DR. CARLOS LEONARDO PANDOLFO CARONE - DA ESCOLA DE ENGENHARIA -
UNIVERSIDADE FEEVALE

DRA. KATIA BERNARDO GUSHÃO - DO INSTITUTO DE QUÍMICA - UFRGS

DR. MARCUS SEFERIN - DO PGETEMA/FENG - PUCRS

*"Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades. Lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível."
(Charles Chaplin)*

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha família, aos amigos e aos colegas que durante esta trajetória foram incentivadores e reconhecedores do esforço para realizá-lo. Em especial, dedico a minha filha Gabriela.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que estiveram presentes durante esta caminhada, e que seja por sua colaboração nas atividades ou pelas palavras de estímulo, foram fundamentais para a conclusão. Agradeço especialmente a minha filha Gabriela que foi companheira e compreensiva.

Às minhas orientadoras, Prof. Dra. Sandra Einloft e Prof. Dra. Rosane Ligabue, por sua disposição, colaboração e carinho. Sua orientação foi fundamental no processo e seu auxílio pela busca de alternativas foram grandes motivadores nos momentos de dificuldade.

À PUCRS e ao PGETEMA que ao me aceitarem no programa de pós-graduação e através da bolsa de estudos oferecida, contribuíram significativamente para minha formação profissional.

À PPG Industrial Tintas e Vernizes, por ter disponibilizado os recursos materiais e por ter permitido que eu realizasse este projeto. Em especial, agradeço aos colegas Nicolaz Rodrigues, Priscila Moraes, Karine Becker e Matheus Fell pelo auxílio na realização das emulsões e dos testes.

À Raquel Mattos Oliveira da Faculdade de Biociências da PUCRS que colaborou realizando as imagens de microscopia, contribuiu com sugestões importantes na metodologia de análise e sempre deu palavras de estímulo. Também agradeço a equipe do Laboratório de Organometálicos e Resinas (LOR), que realizou as análises de tamanho de partícula e estabilidade acelerada.

Aos professores que participaram desde a avaliação da proposta da tese até a banca na etapa de qualificação e defesa e aos amigos Nair Oliveira e Prof. Carlos Wolf. Todos em algum momento contribuíram com sugestões e opiniões que enriqueceram o trabalho.

ÍNDICE

| | |
|---|-----------|
| DEDICATÓRIA | 5 |
| AGRADECIMENTOS | 6 |
| ÍNDICE..... | 7 |
| LISTA DE FIGURAS | 9 |
| LISTA DE TABELAS | 12 |
| LISTA DE QUADROS..... | 13 |
| LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS..... | 14 |
| RESUMO | 15 |
| ABSTRACT | 16 |
| 1. INTRODUÇÃO | 17 |
| 2. OBJETIVOS | 20 |
| 2.1. Objetivos Específicos | 20 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 21 |
| 3.1. Resinas alquídicas | 22 |
| 3.2. Resinas alquídicas a base de água | 26 |
| 3.3. Emulsões | 28 |
| 3.4. Processos de emulsionamento | 36 |
| 3.5. Processo de inversão de fase catastrófico..... | 42 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS | 47 |
| 4.1. Síntese da resina..... | 47 |
| 4.2. Emulsionantes..... | 48 |
| 4.3. Processo de emulsionamento | 48 |
| 4.4. Planejamento experimental..... | 51 |
| 4.5. Testes e métodos | 54 |
| 4.5.1. Tamanho de partícula..... | 54 |
| 4.5.2. Estabilidade | 55 |
| 4.5.2.1. Estabilidade natural | 55 |
| 4.5.2.2. Estabilidade acelerada com analisador de dispersões..... | 56 |

| | |
|--|------------|
| 4.5.3. Viscosidade Brookfield..... | 57 |
| 4.5.4 pH | 57 |
| 4.5.5. Teor de sólidos | 57 |
| 4.5.6. Microscopia ótica | 58 |
| 4.5.7. Volume de inversão | 58 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 59 |
| 5.1. Emulsões preparadas com emulsionantes sintéticos..... | 59 |
| 5.1.1. Tamanho de partícula..... | 61 |
| 5.1.2. Estabilidade natural e acelerada..... | 80 |
| 5.1.3. Volume de inversão | 92 |
| 5.2. Emulsões preparadas com emulsionante biodegradável | 96 |
| 6. CONCLUSÕES | 117 |
| 7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 119 |
| 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 120 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 3.1. Comparativo do mercado de resinas no EMEA entre 2007 e 2013..... | 22 |
| Figura 3.2. Estrutura de uma resina alquídica onde R corresponde a cadeia de ácido graxo. | 23 |
| Figura 3.3. Representação das etapas envolvidas no processo de fabricação de uma resina alquídica pelo método monoglicérido..... | 25 |
| Figura 3.4. Fenômenos associados com a perda de estabilidade coloidal cinética e agregativa..... | 30 |
| Figura 3.5. Representação dos mecanismos de estabilização: (a) eletrostática e (b) estérica..... | 31 |
| Figura 3.6. Representação da dupla camada elétrica e seus efeitos na repulsão eletrostática..... | 32 |
| Figura 3.7. Curvas distância-energia de acordo com a teoria DLVO..... | 33 |
| Figura 3.8. Relação entre polaridade e HLB de emulsionantes..... | 34 |
| Figura 3.9. Representação da estabilização da resina alquídica em água..... | 37 |
| Figura 3.10. Processo de emulsão por inversão de fase..... | 40 |
| Figura 3.11. Mapa de formulação-composição típico de sistema emulsionante-óleo-água ilustrativo de inversão de fase transacional e catastrófica..... | 41 |
| Figura 3.12. Representação da inversão catastrófica de uma morfologia anormal para normal (região B- para A-). | 44 |
| Figura 3.13. Emulsão com inversão completa e distribuição uniforme e tamanho de partícula (a) e emulsão com inversão incompleta e múltiplas emulsões (b)..... | 45 |
| Figura 4.1. Representação do processo de emulsão por inversão de fase empregado nos experimentos..... | 50 |
| Figura 4.2. Aparato para preparação das emulsões (a) e hélice empregada na agitação (b). | 51 |

| | |
|--|----|
| Figura 4.3. Representação espacial do delineamento fatorial 2^2 (a) e do fatorial 2^3 (b)..... | 52 |
| Figura 4.4. Representação da medida de estabilidade natural..... | 55 |
| Figura 4.5. Princípio de funcionamento do analisador de partícula LUMiSizer. | 56 |
| Figura 5.1. Relação de efeitos para o fator de resposta tamanho de partícula. | 62 |
| Figura 5.2. Efeitos das variáveis teor de emulsionante (A), proporção entre emulsionantes NI/I (B) e velocidade de adição de água (C) sobre o tamanho de partícula. | 64 |
| Figura 5.3. Diagrama esquemático dos eventos físico-químicos que conduzem a formação de pequenas partículas no processo de inversão de fase. | 66 |
| Figura 5.4. Micrografias e gráfico de distribuição de tamanho de partículas das emulsões..... | 71 |
| Figura 5.5. Representação esquemática proposta para uma partícula de resina com quantidade insuficiente de emulsionante na superfície (a) e com quantidade adequada (b). | 74 |
| Figura 5.6. Morfologia típica prévia à inversão de emulsões de poli(isobutileno) com (a) 1% de emulsionante e HLB 14,2, (b) 5% e HLB 14,2 e (c) 5% e HLB 11,5. | 75 |
| Figura 5.7. Representação do efeito da velocidade de adição de água sobre o processo de inversão catastrófica de uma emulsão com HLD negativo (morfologia anormal para normal). | 76 |
| Figura 5.8. Representação sugestiva da associação dos segmentos etoxilados da molécula de emulsionante não iônico com a água. | 80 |
| Figura 5.9. Separação de fases percentual no período de 24 semanas (6 meses).. | 81 |
| Figura 5.10. Relação de efeitos para o fator de resposta estabilidade natural. | 82 |
| Figura 5.11. Efeitos das variáveis teor de emulsionante (A), proporção entre emulsionantes NI/I (B) e velocidade de adição de água (C) sobre a estabilidade natural. | 83 |
| Figura 5.12. Relação de efeitos para o fator de resposta estabilidade acelerada. | 84 |

| | |
|---|-----|
| Figura 5.13. Efeitos das variáveis teor de emulsionante (A), proporção entre emulsionantes NI/I (B) e velocidade de adição de água (C) sobre a estabilidade acelerada. | 85 |
| Figura 5.14. Resultados de tamanho de partícula, polidispersidade e micrografia das emulsões após a preparação e após um ano. | 89 |
| Figura 5.15. Representação do mecanismo de estabilização por repulsão eletroestérea. | 89 |
| Figura 5.16. Relação de efeitos para o fator de resposta volume de inversão. | 93 |
| Figura 5.17. Efeitos das variáveis teor de emulsionante (A), proporção entre emulsionantes NI/I (B) e velocidade de adição de água (C) sobre o volume de inversão. | 94 |
| Figura 5.18. Micrografia do experimento empregando emulsionante polissacarídeo sólido. | 96 |
| Figura 5.19. Relação de efeitos e resultados para o fator de resposta tamanho de partícula. | 99 |
| Figura 5.20. Micrografias e gráficos de dispersão do tamanho de partícula para as emulsões preparadas com emulsionante polissacarídeo. | 101 |
| Figura 5.21. Separação de fases percentual comparativo entre todas as emulsões. | 102 |
| Figura 5.22. Relação de efeitos para o fator de resposta estabilidade natural. | 103 |
| Figura 5.23. Separação de fases dos experimentos. | 104 |
| Figura 5.24. Resultados de tamanho de partícula, polidispersidade e micrografia das emulsões com emulsionante polissacarídeo e poliéter após 3 meses. | 106 |
| Figura 5.25. Representação de polímero (a) tipo bloco AB, (b) ramificado AB _n e (c) da inulina modificada (representação polimérica e da unidade base). | 109 |
| Figura 5.26. Comparação do parâmetro de empacotamento baseado na proporção hidrofílica-lipofílica dos emulsionantes polissacarídeo (NIB) e poliéter (NI). | 111 |
| Figura 5.27. Representação de proposta de conformação espacial dos emulsionantes sobre a partícula de resina. | 113 |
| Figura 5.28. Micrografias, tamanho de partícula e distribuição das emulsões com adição de emulsionante iônico. | 115 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 4.1. Propriedades da resina alquídica longa em óleo. | 47 |
| Tabela 4.2. Experimentos do fatorial 2^2 – emulsionantes sintético e natural. | 53 |
| Tabela 4.3. Experimentos do fatorial 2^3 – emulsionantes sintéticos. | 54 |
| Tabela 5.1. Resultados das propriedades medidas nos experimentos do delineamento 2^3 | 61 |
| Tabela 5.2. Resultados de tamanho de partícula e polidispersidade das emulsões. | 67 |
| Tabela 5.3. Resultados dos experimentos com combinação de emulsionante polissacarídeo e poliéter não iônico. | 97 |
| Tabela 5.4. Resultados dos experimentos com adição de emulsionante iônico. | 114 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|---|-----|
| Quadro 4.1. Propriedades dos emulsionantes empregados nos experimentos..... | 48 |
| Quadro 5.1. Experimentos NI/I – cálculo de HLB..... | 79 |
| Quadro 5.2. Avaliação da estabilidade das emulsões. | 86 |
| Quadro 5.3. Experimentos NIB/NI – cálculo de HLB..... | 106 |

LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|------------------|---|
| COV | Conteúdo orgânico volátil |
| O/A | Óleo/água |
| A/O | Água/óleo |
| HLB | Balanço hidrofílico-lipofílico (do inglês, hydrophilic-lipophilic balance) |
| HLD | Desvio hidrofílico-lipofílico (do inglês, hydrophilic-lipophilic deviation) |
| TPI | Inversão de fase transacional (do inglês, transitional phase inversion) |
| PIT | Temperatura de inversão de fase (do inglês, phase inversion temperature) |
| PIC | Concentração de inversão de fase (do inglês, phase inversion concentration) |
| EPI | Inversão de fase da emulsão (do inglês, emulsion phase inversion) |
| mL/min | Mililitros por minuto |
| T _{ref} | Temperatura de referência |
| T | Temperatura |
| S | Salinidade |
| Min | Minuto |
| NV | Não-voláteis |
| T _p | Tamanho de partícula |
| NI | Não iônico |
| I | Iônico |
| NIB | Não iônico biodegradável |

RESUMO

FERRARI PILZ, Cláudia. **Emulsão alquídica: estudo do processo de inversão e do uso de um emulsionante biodegradável sobre as propriedades físico-químicas**. Porto Alegre. 2016. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

A tendência atual na área de revestimentos é a utilização de materiais que contribuam para a redução do conteúdo orgânico volátil dos produtos. Uma área em desenvolvimento é a que busca a preparação de emulsões alquídicas que ofereçam as propriedades necessárias e com custos atrativos para substituir as resinas alquídicas a base de solvente empregadas atualmente. Este trabalho estudou a relação de variáveis de composição e de processo que possam produzir emulsões estáveis empregando o processo de emulsionamento por inversão de fase. Este processo é largamente empregado no preparo de emulsões em diversas áreas, sendo também o método adequado para emulsões poliméricas utilizadas em revestimentos e adesivos. O emulsionante é um dos elementos chave do emulsionamento. No entanto, é conhecido também que variáveis de processo e relacionadas ao polímero possuem grande influência. Normalmente no estudo das variáveis os experimentos são conduzidos de modo a avaliar os resultados isoladamente. Este trabalho utilizou um delineamento de experimentos fatorial para a análise do teor de emulsionante, proporção de emulsionante iônico e não iônico (de origem sintética) e velocidade de adição de água. Os resultados mostram que o teor de emulsionante é o fator de maior influência sobre o tamanho de partícula, estabilidade e volume de inversão. Adicionalmente, a relação existente entre o teor total e a proporção também é de relevância significativa. A avaliação do uso de um emulsionante biodegradável a base de polissacarídeo em substituição aos emulsionantes convencionais demonstrou que a inversão apenas ocorreu quando o polissacarídeo foi incorporado na forma líquida ao polímero e em combinação com o emulsionante não iônico sintético, havendo um desempenho inferior ao sistema tradicional em relação às mesmas propriedades.

Palavras-Chaves: emulsão, alquídica, resina, inversão, biodegradável.

ABSTRACT

FERRARI PILZ, Cláudia. **Alkyd emulsion: study of the inversion process and the use of a biodegradable emulsifier on the physicochemical properties.** Porto Alegre. 2016. PhD Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The current trend in coatings area is the use of materials that can contribute to the reduction of volatile organic content of the products. Therefore, an important research area regarding alkyd studies is the one that seeks the development of alkyd emulsions with properties and cost that can compete with solvent borne alkyds used currently. The aim of this work is to study how process and composition variables affects the physicochemical properties of an alkyd emulsion prepared by phase inversion. The phase inversion process is largely used to produce emulsions in many areas and it is also used to produce polymeric emulsions for coatings and adhesives applications. The emulsifier is a key element in the emulsion system, although process variables and properties of the polymer also contribute for the emulsion performance. Normally, studies are conducted evaluating one variable at time. The aim of this work was to apply a factorial design in order to evaluate three variables on the physicochemical properties of emulsions: effect of the concentration of the emulsifier, ratio between ionic and non-ionic emulsifiers (synthetic emulsifiers) and water addition velocity. The results show that the total concentration of emulsifiers plays the major role in the inversion process, but also that exist a relationship between the total emulsifier concentration and the ratio between types of emulsifiers used. Additionally, experiments were held to evaluate the performance of a biodegradable emulsifier, polysaccharide based, replacing synthetic ones. It was found that inversion only occurred when polysaccharide was used in the liquid form and in combination with the synthetic non-ionic emulsifier. The results indicate that poorer emulsions are obtained using the biodegradable emulsifier compared to conventional system regarding to particle size and stability.

Key-words: emulsion, alkyd, resin, inversion, biodegradable.

1. INTRODUÇÃO

O impacto ambiental na indústria de revestimentos é em sua maior parte associado com o conteúdo orgânico volátil (COV) dos produtos. Estudos indicam que a tendência na indústria de tintas é a regulamentação das emissões, a exemplo das já existentes na Europa e nos Estados Unidos, que determinam limites e tendem a se tornar mais restritivos com o tempo e se disseminar a outras regiões [1,2].

No Brasil, apesar de ainda não existirem regulamentações desta natureza, existem iniciativas de auto-regulamentação, como por exemplo, as lideradas pela Associação Brasileira de Tintas (ABRAFATI) onde são estabelecidos limites máximos de COV a determinadas linhas de produtos e o estímulo a adesão do programa de atuação responsável, *Coatings Care* [3].

A restrição do conteúdo volátil impacta não somente no controle de poluentes para a atmosfera, mas também no controle sobre a poluição da água, do solo e de resíduos gerados pela fabricação. Também impacta na minimização da exposição ocupacional, na redução de riscos de acidentes (muitos solventes são inflamáveis) e na redução da exposição a solventes do usuário final [1,4].

Por estes motivos, o estudo e o desenvolvimento de revestimentos a base de água têm sido foco de interesse de pesquisadores e profissionais da academia e da indústria, na busca por tecnologias capazes de aliar as vantagens do uso da água com produtos com desempenho igual ou superior aos produtos a base de solvente [4,5,6].

Dentre as tecnologias existentes as emulsões são as que permitem formular produtos com a maior quantidade de água. Já são bastante difundidos os produtos

formulados com emulsões acrílicas, os chamados látex acrílicos. Porém, as emulsões acrílicas não conseguem substituir muitas aplicações onde são empregadas resinas alquídicas, que respondem por mais da metade da produção global de resinas para tintas e onde a predominância no mercado ainda são as formulações a base de solvente [6,7]. Parte deste comportamento se deve ao fato da primeira geração de emulsões alquídicas ter apresentado desempenho inferior as formulações com solventes, o que ainda reflete sobre seu conceito atualmente e conseqüentemente, sobre sua fatia de mercado [8,9].

Outros fatores são associados ao processo, a maior complexidade inerente às formulações com água devido a limitada estabilidade coloidal e ao maior tempo de secagem quando comparado ao sistema alquídico solvente convencional [10]. Portanto, a busca por formulações de emulsões alquídicas que tenham desempenho e custo competitivo com as resinas alquídicas base solvente é um tema atual e de interesse, já que combina as vantagens técnicas deste tipo de resina com as necessidades ambientais, de saúde e segurança de sistemas livres de solventes [8].

Neste trabalho foram estudadas algumas variáveis envolvidas na preparação de uma emulsão alquídica, bem como a sua relação, buscando entender o efeito isolado e combinado das mesmas e identificando a melhor combinação de fatores que produza uma emulsão com propriedades adequadas, em especial em relação a estabilidade e ao tamanho de partícula.

O estudo de sistemas emulsionáveis e os tipos de sistemas estudados ao longo dos anos mostram a existência de variedade de trabalhos de avaliação de diferentes sistemas óleos-emulsionantes, sendo a literatura abundante em aplicações cosméticas, farmacêuticas e alimentícias e mais restrita na área de polímeros [10]. Métodos tradicionais de pesquisa estudam o efeito de uma variável por vez, devido a maior simplicidade de manipulação dos experimentos e resultados.

Entretanto, nos casos em que as variáveis são interdependentes, as conclusões obtidas através do estudo isolado das mesmas podem ser incompletas.

Além disto, o estudo de variáveis múltiplas em experimentos do tipo fatorial pode reduzir significativamente o número de experiências necessárias para a avaliação dos resultados comparado ao modelo usual. Por isso, neste estudo foi aplicado o modelo fatorial com três variáveis que representa boa relação custo-benefício em relação ao número de experimentos [11].

Tendo em vista o interesse crescente pelo emprego de substâncias de origem renovável e biodegradável, também foi estudada a viabilidade de substituição total ou parcial dos emulsionantes sintéticos da emulsão alquídica por um emulsionante polimérico a base de polissacarídeo.

De acordo com as referências bibliográficas consultadas, o polissacarídeo obteve desempenho satisfatório em relação a estabilidade em polimerizações de látex em emulsão e emulsões do tipo óleo-água produzidas pelo método direto, demandando uma quantidade inferior aos teores típicos empregados com emulsionantes poliméricos convencionais [12,13,14]. O fato de não haver referência ao emprego de emulsionante biodegradável em processos de inversão ou em emulsões poliméricas alquídicas caracteriza o estudo desta aplicação como a parte inédita da tese.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é o estudo de variáveis que afetam o mecanismo de inversão em uma formulação de emulsão alquídica, avaliando o efeito isolado de cada variável e a sua interação através de um delineamento de experimentos. Através do entendimento do processo convencional, busca-se verificar a viabilidade de substituição total ou parcial dos emulsionantes sintéticos empregados na formulação por um emulsionante biodegradável.

2.1. Objetivos Específicos

- ✓ Definir as combinações a serem testadas de teor total de emulsionante, relação entre emulsionante não iônico (NI) e iônico (I) e velocidade de adição de água para produzir emulsões alquídicas, pelo mecanismo de inversão de fase catastrófico, empregando ferramenta de delineamento de experimentos fatorial;
- ✓ Determinar a melhor combinação de fatores do delineamento que resulte em emulsões com propriedades adequadas, especialmente em relação ao tamanho de partícula e estabilidade;
- ✓ Avaliar o efeito isolado de cada variável e a interação entre variáveis sobre as propriedades;
- ✓ Identificar se existem condições que permitam o emprego de um emulsionante biodegradável de polissacarídeo (NIB);
- ✓ Investigar e comparar o efeito do emprego de emulsionante biodegradável sobre o processo e propriedades, em especial sobre o tamanho de partícula, estabilidade da emulsão e mecanismo de atuação.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A indústria de revestimentos está constantemente a procura de novas maneiras de desenvolver sistemas sustentáveis que tenham o menor impacto sobre o meio ambiente. Os enfoques nestes estudos incluem ações para redução do consumo de água e energia, redução da geração de resíduos e redução de orgânicos voláteis [15,16,17]. O conceito de orgânico volátil é diverso. De acordo com a União Europeia por exemplo, entende-se por conteúdo orgânico volátil (COV) a massa de compostos orgânicos expressa em gramas por litro (g/L) que na pressão de 101,3 kPa tem ponto de ebulição inferior ou igual a 250 °C [1].

Sob o ponto de vista da redução da quantidade total de COV, o desenvolvimento de tecnologias à base de água ou com maior teor de sólidos são as tendências para aplicações decorativas e protetivas [18,19,20,21]. Dentro da tecnologia base água, são bastante difundidos e utilizados há vários anos produtos que utilizam emulsões de resinas acrílicas. Anteriormente a estas emulsões havia a predominância das resinas a base de solventes no mercado decorativo, porém com a introdução de emulsões acrílicas e vinílicas, denominados látex acrílicos e vinílicos, especialmente para aplicações em alvenaria interior e exterior os acrílicos base água passaram a ter a maior fatia do mercado. Entretanto, para aplicações em madeira e metal, estas resinas não conseguiram substituir as resinas alquídicas a base de solventes, que permanecem em uso devido as propriedades de desempenho gerais superiores [22].

Nos últimos anos, no entanto, seguindo a tendência do mercado de acrílicos, resinas alquídicas vem sendo introduzidas com a utilização de água na busca de produtos mais amigáveis ao meio ambiente tanto no segmento decorativo quanto industrial. Este movimento do mercado pode ser entendido analisando a Figura 3.1.,

onde são mostrados dados da distribuição de resinas em 2007 na Europa, Oriente Médio e África (EMEA) comparados a 2013 na mesma região.

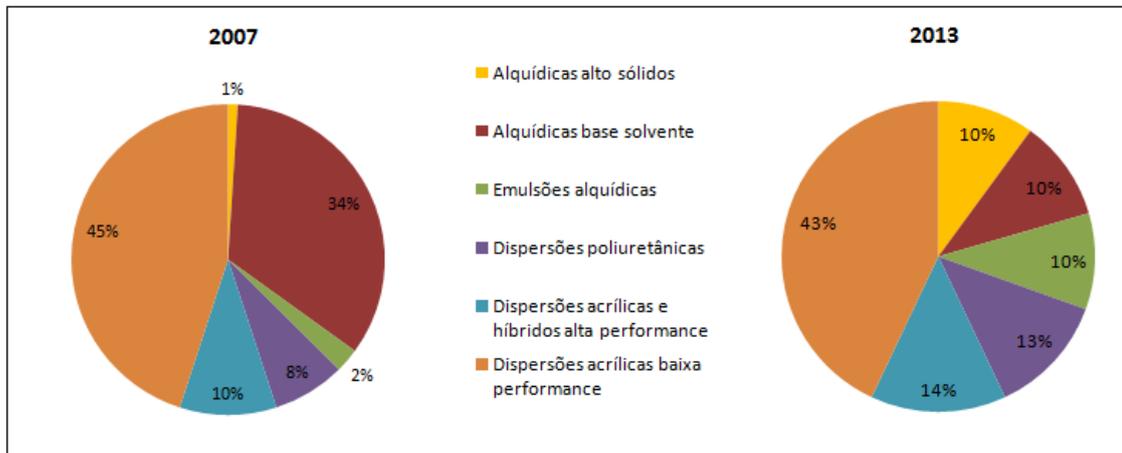


Figura 3.1. Comparativo do mercado de resinas no EMEA entre 2007 e 2013.

Fonte: adaptação de [1].

Os dados mostram que as dispersões acrílicas permaneceram com fatia semelhante de mercado, ocorrendo redução substancial na utilização de resinas alquídicas base solvente no período avaliado. Esta tecnologia está sendo substituída por tecnologias que contêm menor conteúdo orgânico volátil, como alquídicas de alto sólidos, emulsões alquídicas, dispersões de poliuretano e híbridos.

3.1. Resinas alquídicas

As primeiras resinas alquídicas foram sintetizadas em 1901 por J. Smith e patenteadas pela General Electric (GE) em 1914. A primeira resina alquídica comercializada foi denominada “Glyptal”, produzida pela GE em 1926. E desde então este tipo de resina tem sido utilizado devido as suas propriedades de cura auto-oxidativa, propriedades mecânicas e químicas [23]. São, portanto, o tipo de polímero mais antigo produzido em escala industrial na área de revestimentos, sendo utilizadas até hoje em acabamentos com aplicações diversas [18,24]. As resinas alquídicas oferecem excelente balanço custo-desempenho e por esta razão têm se mantido atrativas ao mercado, proporcionando propriedades como o alto brilho conferido aos acabamentos, flexibilidade, durabilidade, adesão, facilidade de

aplicação e poucos defeitos em filme [25,26]. Além disto, permitem o uso de recursos renováveis em sua fabricação, como os óleos e ácidos graxos, e indiretamente, através de outros constituintes que podem ser totalmente ou parcialmente sintetizados a partir de matérias-primas renováveis [27].

Resinas alquídicas são, por definição, ésteres poliméricos modificados com óleos ou ácidos graxos. São obtidos por reação de condensação de álcoois polifuncionais com ácidos polifuncionais e óleos vegetais ou ácidos graxos. Esta reação é denominada esterificação e tem como subproduto a formação da água. Por ser uma reação reversível, a remoção da água se faz necessária durante a reação para que ela prossiga até o final [28]. Na Figura 3.2. é apresentada a estrutura típica de uma resina alquídica.

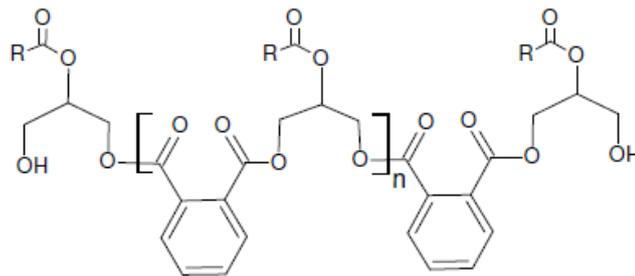


Figura 3.2. Estrutura de uma resina alquídica onde R corresponde a cadeia de ácido graxo.

Fonte: adaptação de [28].

Sua versatilidade reside no fato de que com a mesma estrutura de reação é possível obter polímeros de diferentes características e para aplicações com diferentes exigências, através da variação da quantidade de óleo ou ácido graxo, combinação de diferentes álcoois e ácidos polifuncionais, e emprego de modificantes, como resinas fenólicas, monômeros acrílicos, estireno, silicones, isocianatos, entre outros. Outra importante característica é sua compatibilidade com variada gama de polímeros como nitrocelulósicos, acrílicos, epóxi, resinas amínicas, resinas cloradas e hidrocarbônicas ampliando a possibilidade de formulações [1].

De acordo com a quantidade de óleo empregada na reação, as alquídicas são classificadas como curtas (30 a 45%), médias (45 a 55%) ou longas em óleo (acima de 55%). A quantidade de óleo ou ácido graxo determina a aplicação do

polímero, por influenciar em propriedades como brilho, flexibilidade e solubilidade. Em geral, alquídicas curtas e médias são solúveis em hidrocarbonetos aromáticos e as longas são solúveis em hidrocarbonetos alifáticos [29].

Além do teor de óleo, o tipo de óleo também tem influência sobre as propriedades e sobre como se dará a cura do polímero. Os óleos impactam na flexibilidade e na cor da resina e são classificados como secativos, semi-secativos e não secativos. Resinas com óleos não secativos irão necessitar de processos por cura em estufa com melaminas ou uréias, ou irão necessitar de catálise, como por exemplo com isocianatos, para obtenção de uretanos. Óleos secativos por sua vez são empregados em processos de cura oxidativa, ou seja, ao ar. O grau de secatividade de um óleo depende da sua composição de ácidos graxos, sendo a secatividade associada a quantidade de ligações duplas existente no óleo e medida através do índice de iodo. Quanto maior o número de insaturações maior a secatividade. De acordo com este critério, são óleos secativos os óleos de linhaça, tungue e oiticica, por exemplo, semi-secativos os óleo de soja, girassol e mamona desidratada, e óleos não secativos o óleo de coco e o óleo de mamona cru [29].

O ácido polifuncional empregado em reações de resinas alquídicas pode ser na forma de ácido ou anidrido. Quando na forma de anidrido a taxa de reação é mais elevada e menos água é removida da reação. O anidrido mais comumente empregado é o ftálico em função da sua relação custo-benefício. Em aplicações específicas no entanto, podem ser empregados os ácidos isoftálico, tereftálico, anidrido malêico, anidrido fumárico, ácido benzóico, ácido adípico, anidrido hexahidroftálico e anidrido tetrahidroftálico [30].

Dentre os diversos álcoois polifuncionais existentes o mais comum é a glicerina. Se o processo de fabricação da alquídica empregado for a alcóolise, cuja síntese parte de triglicerídeos, a glicerina automaticamente será parte da composição da alquídica. Ela é fácil de manusear, tem boa oferta no mercado a preços acessíveis, é facilmente processada e permite a obtenção de alquídicas com boas propriedades. No entanto, quando propriedades como dureza, lavabilidade, resistência e retenção de cor necessitam ser superiores, é empregado o pentaeritritol. Além destes álcoois polifuncionais, são empregados conforme a

aplicação, o etilenoglicol, o trimetiletano, o trimetilpropano, o neopentilglicol, entre outros [29].

O principal processo de fabricação de resinas alquídicas é chamado de processo monoglicerídico e é mostrado na Figura 3.3. Ele ocorre em duas etapas, sendo que na primeira ocorre a transesterificação (ou alcóólise) entre o óleo vegetal e o álcool polifuncional. Esta etapa é necessária para converter o óleo em uma mistura de mono, di e triglicérides e ácidos graxos livres, contornando a baixa solubilidade que o óleo tem com o ácido polifuncional. O progresso desta etapa é monitorado pela miscibilidade da mistura reacional em álcool. Inicialmente a mistura de óleo e álcool polifuncional tem baixa solubilidade, mas na medida que a concentração de glicérides aumenta, a solubilidade da mistura reacional no álcool também aumenta. A alcóólise é considerada suficiente para dar início a segunda etapa quando uma parte da mistura reacional se torna solúvel em três partes de metanol. [28]. Após a alcóólise ocorre a reação de condensação com os poliácidos funcionais, denominada esterificação. O processo ocorre com catálise básica empregando em geral óxidos ou hidróxidos de metais alcalinos terrosos a temperatura acima de 200°C [31].

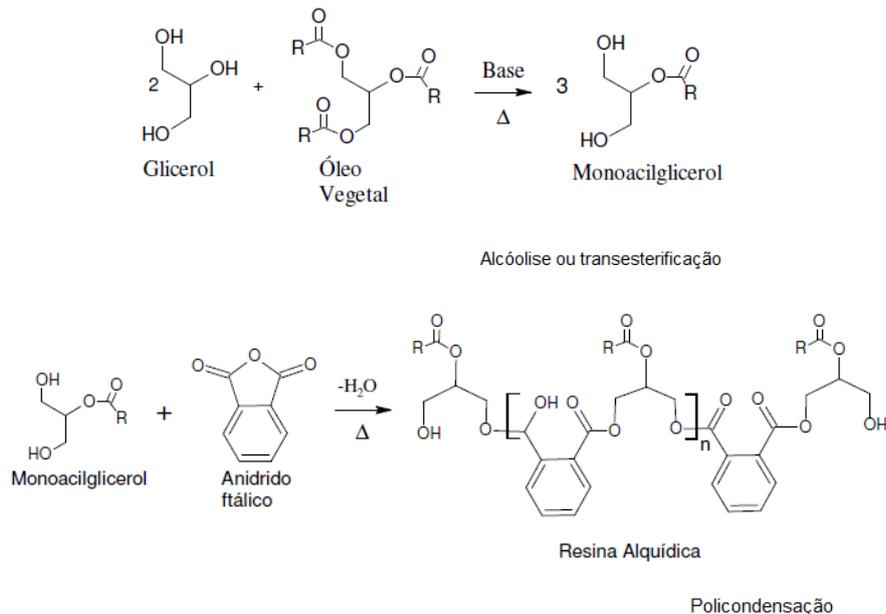


Figura 3.3. Representação das etapas envolvidas no processo de fabricação de uma resina alquídica pelo método monoglicerídico.

Fonte: adaptação de [28].

3.2. Resinas alquídicas a base de água

Os primeiros revestimentos a base de água foram introduzidos no final de 1950 com o desenvolvimento de dispersões de poli(vinil-co-acetato). Mais tarde, látex de estireno-butadieno foram introduzidos, mas estes não ganharam muita importância na área de revestimentos devido à tendência ao amarelamento e baixa resistência UV. Resinas acrílicas foram introduzidas em 1935 e desde então são amplamente empregadas [23]. Conseqüentemente, ocorreu uma redução na fatia de mercado de alquídicos pela substituição por acrílicos puros e estirenados base água, especialmente em aplicações decorativas de alvenaria interior e exterior onde a secagem mais rápida, a facilidade de aplicação e de limpeza comparativamente ao sistema alquídico demonstrou ser mais vantajosa [32].

Regulamentações restritivas de COV para o ramo decorativo e industrial nos Estados Unidos e Europa [1,27] têm motivado a busca por alternativas para as alquídicas a base de solvente, ainda comumente comercializadas diluídas em hidrocarbonetos aromáticos ou alifáticos, considerando a sua boa relação custo-benefício e desempenho superior em aplicações onde são exigidos alto brilho e boa penetração no substrato [7].

A composição basicamente composta de constituintes renováveis das alquídicas, mantém o interesse do mercado sobre este polímero trazendo para os fabricantes a necessidade de adaptação às novas regulamentações. No entanto, também gera novos desafios tecnológicos, pois o emprego de resinas alquídicas dispersas em água, apesar dos fatores positivos envolvidos no uso da água como solvente, requer conhecimento quanto a manufatura, estocagem e aplicação característicos de tecnologias a base de água, cuja natureza dos problemas é resumidamente, associada a fatores físico-químicos.

Do ponto de vista termodinâmico, as dispersões são sistemas instáveis, diferentemente das soluções de polímeros dissolvidos em solventes e um dos desafios nesta área é fazer com que sistemas dispersos se mantenham estáveis até a aplicação do filme [4,10].

A primeira tentativa de introduzir água em formulações alquídicas ocorreu com a síntese de resinas com elevada acidez que através da neutralização dos grupamentos ácidos com aminas, permitia a formulação de soluções coloidais com água e solventes miscíveis em água do tipo éter glicóis. Este sistema é denominado sistema reduzido em água, ou do inglês, *water reducible*.

Em 1970, uma variedade de alquídicas com este conceito estavam disponíveis no mercado e embora fossem alternativas ambientalmente melhores do que as convencionais, ainda assim continham 20 a 30% de solventes, além da presença de aminas. Foi observado que a presença da amina influenciava na velocidade da secagem, dureza do filme e seu amarelamento, trazendo desvantagens no emprego da resina reduzida em água. A estabilidade coloidal também é afetada, pois o pH superior a 8 permite lenta hidrólise das ligações ésteres, o que afeta adversamente a estabilidade de estocagem. Todos estes fatores se tornaram obstáculos ao sucesso comercial desta tecnologia, que acabou restrita a aplicações industriais ou semi-industriais específicas [1,33].

A partir de 1980 observou-se o início do desenvolvimento do conceito de emulsões alquídicas, nova versão mais atrativa por permitir em teoria a formulação de produtos com o conceito de zero COV e que se adequadamente formuladas, eliminam a necessidade do emprego de aminas e co-solventes. Neste tipo de tecnologia, o polímero alquídico é disperso em água e estabilizado pelo emprego de tensoativos (emulsionantes) que reduzem a tensão interfacial entre as fases [34] ou estabilizam a emulsão pelos grupos hidrofílicos incorporados ao polímero, como cadeias de óxido de etileno ou grupos carboxílicos ionizáveis [27]. No primeiro caso tem-se o que se denomina emulsão externa e no segundo, um emulsão interna ou alquídica auto-emulsionável, sendo que ambas as tecnologias tem suas vantagens e desvantagens. No emulsão externa o maior risco é o de migração do emulsificante para a superfície do filme afetando suas propriedades. Na emulsão interna etapas adicionais são requeridas durante a síntese do polímero [10].

A primeira geração de emulsões continha acidez intermediária e pequenas quantidades de agentes neutralizantes ainda eram empregados, não

necessariamente aminas. O processo era conduzido com baixo cisalhamento. A segunda geração já empregava alto cisalhamento e por este motivo a acidez não era tão necessária na resina. Neste caso, uma formulação e um processo de emulsão ajustados eram suficientes para se obter um sistema estável apenas com o emprego de água, resina e emulsionante adequado [33].

3.3. Emulsões

Emulsões são sistemas formados por dois líquidos com solubilidade limitada entre si e onde uma das fases estará presente altamente dispersa na outra na forma de pequenas partículas que podem variar em tamanho [35]. Para garantir a estabilidade deste sistema, um terceiro componente denominado emulsionante se faz necessário [21,36]. Emulsionantes são agentes ativadores de superfície e por definição, substâncias anfifílicas, ou seja, contém em sua estrutura uma parte hidrofóbica e outra hidrofílica. Devido a esta estrutura, o emulsionante consegue se concentrar na interface entre a fase polar (água) e fase apolar (óleo), reduzindo a tensão superficial e permitindo que fases inicialmente não compatíveis possam ser estabilizadas. A tensão superficial, ou interfacial, pode ser entendida como a força requerida para quebrar a interface entre dois líquidos imiscíveis [37]. Nas emulsões óleo em água (O/A) o óleo é a fase dispersa e a água a fase contínua e nas emulsões água em óleo (A/O) a água é a fase dispersa e o óleo a fase contínua.

Látex poliméricos e resinas em emulsões são exemplos de dispersões liofóbicas, do tipo óleo em água (O/A). Como característica comum apresentam baixa afinidade termodinâmica entre fases necessitando de balanço adequado para ter estabilidade, pois são suscetíveis a desestabilização sob determinadas condições [35]. Portanto, a viabilidade de utilização está associada fundamentalmente a estabilidade coloidal, que deve garantir uma formulação estável ao manuseio em processo sem quebra da afinidade das fases, estabilidade na estocagem, propriedades satisfatórias na aplicação, no processamento industrial e no desempenho do filme [38].

A estabilidade de uma emulsão é resultado da combinação de forças associadas a energia cinética das partículas, forças de atração entre partículas e forças repulsivas. Devido a energia cinética e ao movimento browniano, as partículas estão em constante movimento, aproximando-se e colidindo. Sem fatores que restrinjam sua aproximação, mesmo forças fracas como as de van der Waals podem ser suficientes para permitir a agregação. No entanto, havendo balanço entre forças atrativas e repulsivas que previnam adequadamente o contato, uma dispersão pode existir por tempo indeterminado sem alteração significativa de tamanho de partícula e propriedades. Dois mecanismos de diferente natureza estão associados aos fenômenos de desestabilização: mecanismo cinético e agregativo [37].

Na desestabilização cinética as partículas perdem a sua mobilidade, apesar de manter a sua barreira energética, o que as protege do contato irreversível. Os principais fenômenos que exemplificam este tipo de instabilidade são a sedimentação e o *creaming*. São mudanças relacionadas com a perda de estabilidade que apesar de normalmente reversíveis, com o tempo podem levar a coagulação, que é um fenômeno irreversível. Sedimentação e *creaming* são resultado da ação da gravidade e provocam a separação de fases. No entanto, se tamanhos de partícula entre 20 e 200 nm são utilizados a difusão resultante do movimento browniano pode superar a força gravitacional evitando a separação que também é controlada com o emprego de agentes reológicos, como os espessantes [39]. Portanto, um dos fatores chave na obtenção da estabilidade coloidal de uma emulsão é o tamanho de partícula [10], pois se tamanhos de partícula suficientemente pequenos são obtidos, os fenômenos de sedimentação e coalescência por exemplo, são minimizados [38].

Na desestabilização agregativa há perda da barreira energética repulsiva fazendo com que o sistema perca a sua capacidade de se manter disperso. Neste caso, são fenômenos característicos a agregação e a coagulação, que podem ser detectados por alterações no tamanho de partícula, tensão superficial, potencial Zeta e pH. A coalescência, fenômeno que corresponde à fusão espontânea das partículas sob ação da tensão superficial, pode ser considerado um processo lento

de coagulação. A difusão das moléculas de óleo das gotas menores para as maiores, conhecida como *Ostwald ripening*, resulta em aumento no tamanho de partícula. A floculação ocorre quando não há repulsão suficiente entre as gotas podendo ter maior ou menor intensidade dependendo da magnitude da energia atrativa. Alguns destes estados das emulsões estão representados na Figura 3.4.

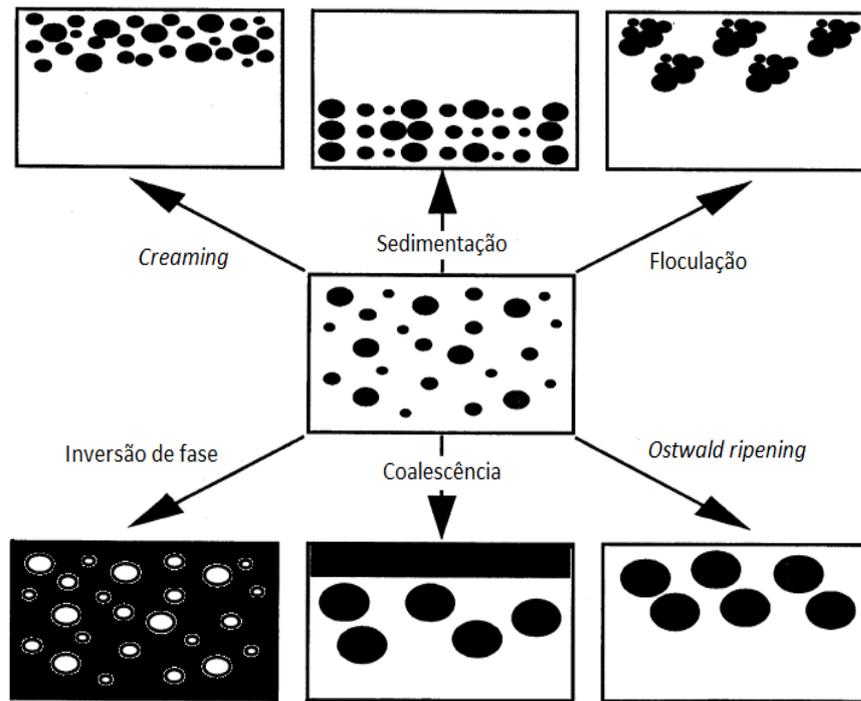


Figura 3.4. Fenômenos associados com a perda de estabilidade coloidal cinética e agregativa.

Fonte: adaptação de [39].

Os emulsionantes são classificados em iônicos (aniônicos ou catiônicos), não iônicos e anfóteros, dependendo de sua carga elétrica ou da ausência de carga [40]. Os emulsionantes aniônicos são compostos que apresentam a parte hidrófila formada por grupos com carga negativa, sendo exemplos desta classe os carboxilatos (sais de ácidos graxos), alquil sulfatos e alquil sulfonatos [41].

Este tipo de emulsionante atua pelo mecanismo de estabilização eletrostática, mecanismo pelo qual a estabilização é resultado da repulsão mútua das duplas camadas que circundam as partículas [37], conforme mostrado na Figura 3.5 (a). Emulsionantes aniônicos proporcionam boa estabilidade de estocagem em formulações que contém baixa ou moderada concentração de eletrólitos. No

entanto, durante a secagem, a concentração de eletrólitos no filme vai aumentando havendo o risco de coagulação das partículas [40]. Sendo assim, em emulsões é comum o emprego de combinações de emulsionantes e o outro tipo empregado são os não iônicos, cujo mecanismo de estabilização é estérico, resultante da cobertura das partículas com camada de partículas solvatadas pelo meio contínuo [42], conforme mostrado na Figura 3.5 (b).

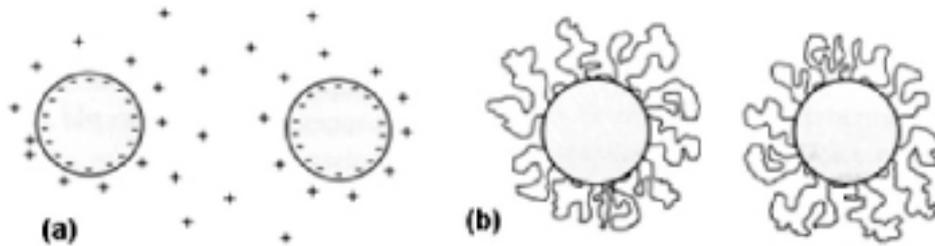


Figura 3.5. Representação dos mecanismos de estabilização: (a) eletrostática e (b) estérica.

Fonte: adaptação de [43].

O balanço de forças atrativas de van der Waals, que aparecem devido a flutuações de carga nos átomos e moléculas, com as forças repulsivas de dupla camada por resultado eletroestéreo, determina a barreira energética que previne ou determina a ocorrência de efeitos que desestabilizam as emulsões [37,43,44]. As forças atrativas de van der Waals são principalmente decorrentes das forças dispersivas de London, que ocorrem devido a flutuação de carga nos átomos e moléculas. Para um conjunto de átomos ou moléculas (partículas ou gotas), as forças atrativas podem ser somadas resultando em uma atração de longo alcance.

A força ou energia atrativa aumenta com o decréscimo da distância de separação e a curtas distâncias alcança valores elevados. Na ausência de forças repulsivas, as partículas ou gotas irão se agregar, formando flocos que não se redispersam por agitação. Para compensar a esta força atrativa, forças repulsivas decorrentes da formação de dupla camada são geradas com a utilização de emulsionantes iônicos por exemplo. Assim, quando duas partículas se aproximam de tal forma que a distância de separação se torne menor do que duas vezes a extensão da dupla camada, estas se sobrepõem resultando em forte repulsão. A magnitude da repulsão depende do potencial Zeta, da concentração de eletrólitos e da valência dos íons [32]. Na Figura 3.6. é mostrada a representação do efeito de

dupla camada em uma emulsão, onde os agentes emulsionantes iônicos presentes na interface das gotículas induzem o aparecimento de cargas nesta região e, próximo a interface, acumulam-se cargas opostas.

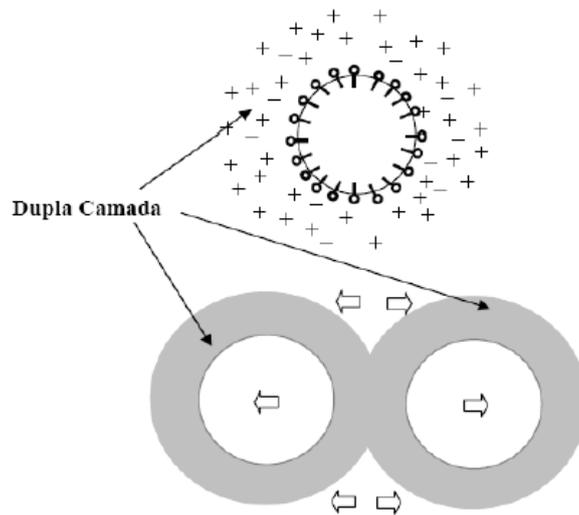


Figura 3.6. Representação da dupla camada elétrica e seus efeitos na repulsão eletrostática.

Fonte: [32].

O termo estabilidade estérica é empregado para descrever a atuação de macromoléculas, polímeros ou emulsionantes poliméricos adsorvidos na superfície da fase dispersa da emulsão, sendo a atuação baseada na demanda conformacional por espaço [45]. A força de repulsão gerada pela presença de emulsionantes não iônicos consiste em cadeias hidrofóbicas que se adsorvem fortemente na superfície hidrofóbica da partícula e cadeias hidrofílicas que são fortemente solvatadas pelas moléculas do meio.

A combinação da atração de van de Waals com a repulsão por dupla camada forma a base da teoria de estabilidade coloidal de Deyaguin, Landau, Verwey e Overbeek (teoria DLVO) e está representada na Figura 3.7. onde se visualiza a presença de dois mínimos e um máximo de energia. O mínimo a longa distância de separação resulta em floculação fraca e reversível. O mínimo a curta distância resulta em floculação irreversível. O máximo à distância intermediária funciona como uma barreira energética que previne a agregação irreversível.

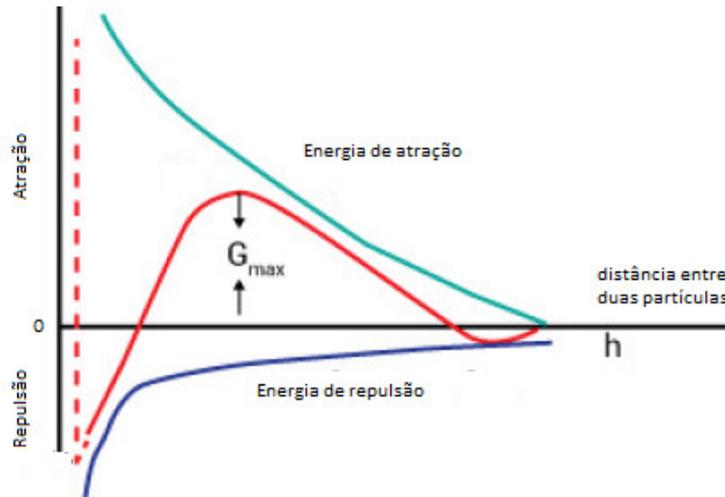


Figura 3.7. Curvas distância-energia de acordo com a teoria DLVO.

Fonte: adaptação de [42].

Estas curvas distância-energia explicam termodinamicamente as estruturas (estados macroscópicos) que podem ocorrer em emulsões e que estão representados na Figura 3.4. associados aos fenômenos que causam a instabilidade.

Além de atuar em relação a estabilidade eletrolítica os emulsionantes não iônicos proporcionam estabilidade às forças cisalhantes, têm sua atividade influenciada pela variação de temperatura quando comparado aos iônicos [46,47], sendo possível fazer variações controladas e sistemáticas sobre a polaridade do emulsionante [48]. No entanto, como desvantagem, necessitam ser empregados em maior quantidade nas formulações em relação aos emulsionantes iônicos [4,10].

Esta classe de emulsionantes é composta por substâncias que apresentam a parte hidrófila formada por cadeias alcooxiladas, como por exemplo, os álcoois e fenóis etoxilados. O lauril álcool etoxilado e o nonil fenol etoxilado são exemplos típicos, apesar de que este último já vem recebendo orientação para limitação de seu uso por questões ambientais [40].

Os outros dois grupos, catiônicos, onde a parcela representativa da molécula é formada por grupos de carga positiva, e anfóteros, onde a carga é positiva ou negativa conforme o pH do meio, não têm muita aplicação na área de emulsões e tintas aquosas [33,35].

Um parâmetro importante na escolha do emulsificante é o balanço hidrofílico-lipofílico, do inglês, *hydrophilic-lipophilic balance* (HLB), que mede relação lipofílica e hidrofílica do composto ou de uma mistura de emulsificantes. Conforme mostrado na Figura 3.8., o HLB é uma medida da polaridade da substância. Quanto maior o HLB, mais hidrofílico é o surfactante [37].

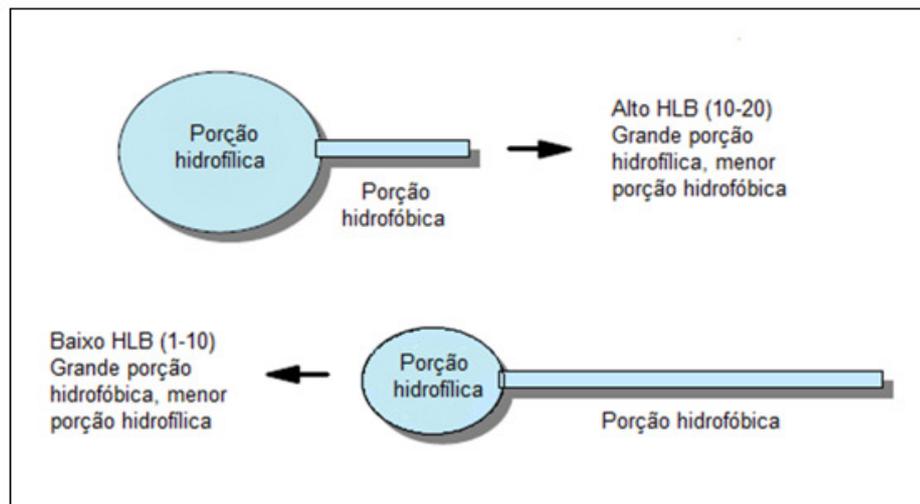


Figura 3.8. Relação entre polaridade e HLB de emulsificantes.

Fonte: adaptação de [49].

A seleção de emulsificantes também é fator determinante da qualidade da emulsão alquídica, já que determina o tipo de emulsão (O/A ou A/O), influencia na estabilidade e afeta as propriedades finais e de desempenho da formulação. Emulsificantes de HLB muito baixo permanecerão dissolvidos nas partículas de resina enquanto emulsificantes de HLB elevado ficarão dissolvidos na água. Para emulsões O/A, em geral, são indicados emulsificantes com HLB de 8 a 18, sendo que esta faixa pode variar um pouco conforme a fonte consultada [49, 50].

É relatado nos resultados dos estudos de diversos autores que as propriedades da resina alquídica também têm influência sobre a estabilidade mecânica da emulsão. Propriedades como acidez, comprimento em óleo e teor de hidroxila foram avaliadas por Östeberg et al. (1994) onde foi empregado 10% de emulsificante não iônico sobre o teor de resina, utilizando o processo de emulsionamento com o emulsificante sendo adicionado a água e estes adicionados a resina em diferentes temperaturas [51]. Makarewicz (1996) conduziu estudos de estabilidade em resinas a base de óleo de linhaça, demonstrando que

emulsionantes aniônicos influenciaram mais na formação de partículas de tamanhos menores do que os não iônicos na mesma quantidade para a resina em avaliação [21].

E a tendência atual é pela pesquisa de formulações onde a quantidade de emulsionante necessária seja mínima [2,19]. É comprovado que o emulsionante acarreta a perda de dureza dos filmes e aumenta a sensibilidade a água dos produtos formulados com estas resinas, o que é mencionado como uma das principais desvantagens dos produtos formulados com emulsões alquídicas, juntamente com o fato do sistema aquoso produzir filmes de secagem mais lenta e de menor brilho do que os convencionais base solvente [46]. Östberg, Bergenstahl e Huldén (1995) em estudo sobre a influência da concentração de emulsionantes em emulsões concluíram que para obter emulsões com pequeno tamanho de partícula, além da correta seleção de emulsionantes e concentração, é importante otimizar variáveis de processo como temperatura e agitação [10].

Algumas linhas de estudo buscam avanços na tecnologia de emulsionantes, desenvolvendo emulsionantes poliméricos e emulsionantes polimerizáveis. Emulsionantes poliméricos se ligam covalentemente com a resina durante a emulsão e emulsionantes polimerizáveis reagem por cura oxidativa se ligando permanentemente ao filme após a secagem [46] com a intenção de minimizar os efeitos negativos relacionados com a migração do emulsionante para a superfície do filme.

Os emulsionantes poliméricos são mais empregados do que os polimerizáveis. São reconhecidos pela sua eficiência na estabilização de emulsões O/A, A/O e suspensões por atuarem eficientemente contra a floculação, coalescência e o fenômeno denominado *Ostwald ripening*, conforme mostrado na Figura 3.4. Para prevenir estes fenômenos é necessário que as partículas sejam completamente cobertas pelo emulsionante (para evitar a floculação pela ação de forças atrativas de van der Waals ou por ligações de hidrogênio), que haja forte adsorção (ou “ancoragem”) do emulsionante na superfície da partícula e forte solvatação (hidratação) da cadeia estabilizante para proporcionar efetiva estabilização estérica. Estes quesitos são adequadamente preenchidos por

emulsionantes poliméricos do tipo A-B, blocos do tipo A-B-A e ramificados do tipo AB_n ou BA_n , onde A corresponde a cadeia altamente solúvel no meio e fortemente solvatada por suas moléculas e B corresponde a cadeia “ancorante” altamente solúvel no óleo [14].

Estudos recentes também buscam alternativas ambientalmente amigáveis. Tadros et al. (2004, 2015) reportam bons resultados em estabilização de emulsões O/A [13,42] e Nestor et al. (2008) em processos de polimerização em emulsão [12] com o emprego de um emulsionante polimérico ramificado a base de um polissacarídeo hidrofobicamente modificado com grupos alquila.

3.4. Processos de emulscionamento

Emulsões são dispersões de um líquido imiscível em outro na forma de gotículas com o auxílio de emulsionantes. O emulscionamento é o processo que faz estes três componentes formarem uma emulsão. Enquanto as propriedades dos componentes isoladamente podem ser determinadas com acuracidade, as propriedades da emulsão não são fáceis de prever e irão depender fortemente do processo de emulscionamento empregado [44,50].

Emulsões alquídicas são dispersões de resina alquídica em água [4,38]. Em geral, polímeros formados por reações em etapas ou por condensação não são mecanicamente ou cineticamente aptos a processos de polimerização em emulsão. Portanto, para esta classe de polímeros foram desenvolvidas técnicas de pós-emulscionamento [52]. Neste tipo de tecnologia o procedimento de obtenção da emulsão consiste na redução da viscosidade do polímero por diluição com solvente ou através de calor, utilização de até 10% de surfactante e emulscionamento da mistura por agitação mecânica ou ultrasônica. O fator determinante da qualidade (estabilidade) da emulsão formada é o tamanho das gotículas da resina em água, denominado tamanho de partícula, que deve ser suficientemente pequeno e com distribuição uniforme, ou seja, baixa polidispersão [53]. A Figura 3.9. mostra a representação de uma gotícula de resina estabilizada por emulsionante em água, em emulsão tipo O/A.

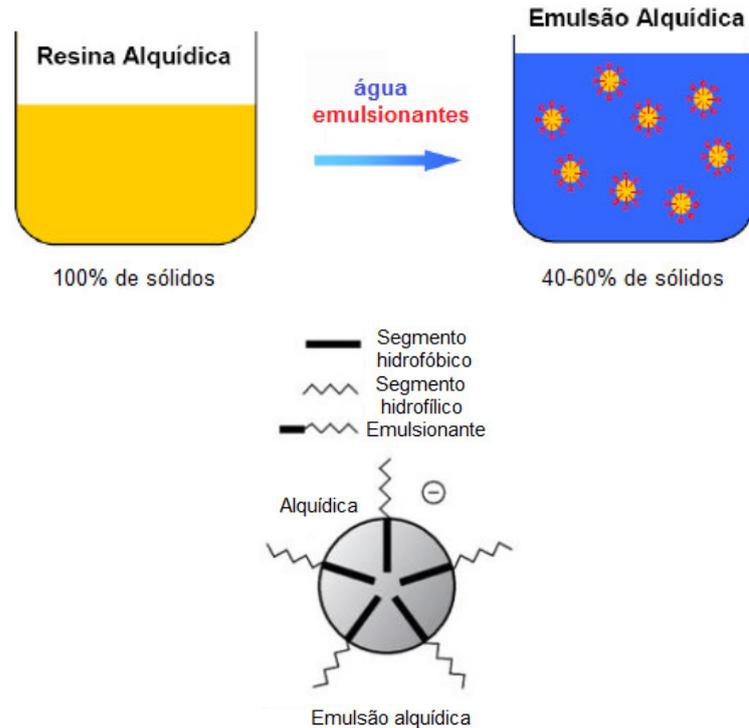


Figura 3.9. Representação da estabilização da resina alquídicá em água.

Fonte: adaptação de [4,49].

Existem dois processos de emulsão: processo direto ou por inversão. No método direto, se a fase óleo é fluida o suficiente à temperatura ambiente, ela pode ser dispersa apenas com a utilização de emulsionantes, agitação adequada e opcionalmente pressão. Se a fase óleo for sólida pode ser fundida ou se a viscosidade for elevada pode ser diluída com solventes, que necessitam ser evaporados após o emulsão para se obter uma formulação livre de solventes [54, 55]. Métodos diretos são processos que exigem elevada quantidade de energia e dependendo da aplicação industrial, sua utilização pode ser cara ou até mesmo inviável em termos de processo e/ou equipamentos. A adição de resinas viscosas e quentes na água, por exemplo, é um procedimento pouco prático para emulsão de polímeros em larga escala. Além disso, foi verificado que o método direto produz emulsões com tamanho e distribuição de partículas maiores quando comparados aos indiretos [56, 57].

Métodos indiretos por inversão de fase são processos que utilizam menor energia e reconhecidos por produzirem emulsões com propriedades superiores. Portanto, tem sido objeto de estudo ao longo dos anos em diversas áreas e

continuam motivando pesquisas [56,58]. Eles se baseiam na variação das propriedades físico-químicas do sistema água-óleo-emulsionante [57] e são métodos mais versáteis para o emulsão de materiais com elevada viscosidade, mostrando-se portanto, eficientes para a maioria dos polímeros [59].

No processo de inversão ocorre a conversão de fases de uma morfologia inicial para outra oposta, ou seja, de sistemas O/A para A/O ou vice-versa, pela variação das condições de emulsão como: ordem de adição do emulsionante, natureza do emulsionante, quantidade, temperatura do sistema, presença de eletrólito, fase na qual o emulsionante está dissolvido, entre outros [60].

Conforme o tipo de mudança no sistema a inversão será classificada em transacional ou catastrófica. A inversão transacional se baseia em variações de parâmetros de formulação (como características físico-químicas do emulsionante, da água e da fase oleosa) ou variações de temperatura. E a inversão catastrófica se baseia em variações de composição, ou seja, proporção água-óleo [61].

A inversão de fase transacional, do inglês, *transitional phase inversion* (TPI), ocorre quando a curvatura da interface óleo-água gradualmente muda de positiva para negativa, passando pelo zero no ponto de inversão. Esta transição está associada com a mudança da solubilidade do emulsionante nas fases de óleo solúvel para solúvel em água ou vice-versa, medida pelo parâmetro adimensional HLD, do inglês, *hydrophilic lipophilic deviation*. No ponto de inversão o emulsionante tem afinidade com ambas as fases, passando pelo mínimo de tensão interfacial e possibilitando a formação de gotículas com pequeno tamanho de partícula [62].

Se a inversão transacional ocorrer pela variação do desvio hidrofílico-lipofílico resultante da variação da temperatura ela será chamada de temperatura de inversão de fase, do inglês, *phase inversion temperature* (PIT) [63]. No método de inversão por temperatura a resina, a água e o emulsionante são misturados a uma temperatura elevada, o que reduz a hidrofiliidade do emulsionante e resulta em uma emulsão do tipo A/O. A mistura vai então sendo resfriada, o emulsionante vai se tornando mais hidrofílico e difundindo da resina para a água. A uma dada temperatura dependente das propriedades químicas do sistema, a emulsão A/O

inverte para O/A. O ponto de inversão é a temperatura de inversão de fase, que é específica para cada sistema dependendo dos emulsionantes e tipo de resina alquídica empregada [38,53].

Se a inversão transacional ocorrer através da alteração das propriedades do emulsionante via adição de sal ou por adição de um emulsionante de diferente HLB será denominada inversão isotérmica ou por composição, do inglês, *phase inversion composition* (PIC) [60].

No método por inversão de fase catastrófico, do inglês, *emulsion phase inversion* (EPI), a fase que se deseja que seja a contínua é adicionada a que será a fase dispersa [48]. É um processo não reversível e que pode ocorrer em uma variada extensão de concentração da fase dispersa [64].

Especificamente, em emulsões alquídicas, o emulsionante é adicionado a resina em uma temperatura constante. Posteriormente, a água é adicionada lentamente na mesma temperatura. Inicialmente uma emulsão A/O é formada e, a uma dada concentração de água, a emulsão inverte para O/A tornando-se uma fase contínua.

A concentração de água no momento da inversão caracteriza o ponto de inversão e este depende de variáveis como velocidade de agitação, taxa de adição da água e concentração do emulsionante [8,61]. Ele pode ser identificado a partir do momento que a resina passa a ser solúvel em água ou medido pelo acompanhamento da condutividade, que aumenta repentinamente na inversão uma vez que emulsões O/A apresentam condutividade elétrica bastante superior pelo fato da fase contínua ser aquosa.

A etapa essencial deste processo é a rápida coalescência das gotas para formar a fase dispersa contínua e é dividida em três etapas: colisão das gotas, drenagem do conteúdo interfacial entre as gotas e ruptura do filme para formar a nova fase. Após a inversão, a água que continua a ser adicionada reduz o teor de sólidos da emulsão [65]. Este processo está representado na Figura 3.10.

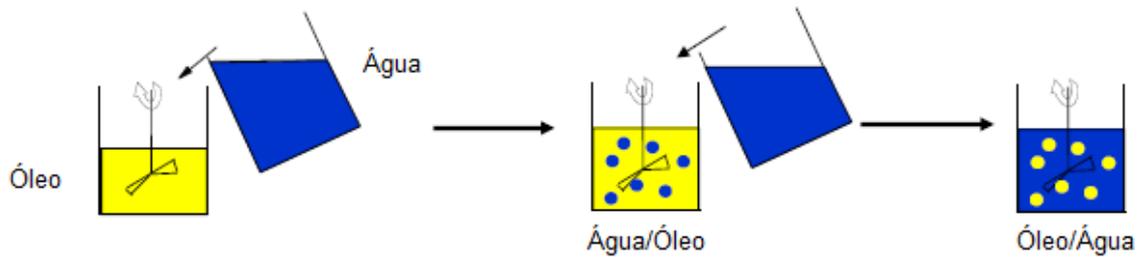


Figura 3.10. Processo de emulsão por inversão de fase.

Fonte: adaptação de [49].

Os processos de inversão descritos podem ser visualizados em mapas de formulação-composição como o apresentado na Figura 3.11. para um sistema água-óleo genérico. A abscissa representa variações na proporção água-óleo, correspondendo ao processo catastrófico (EPI) e a ordenada às variações associadas à formulação, que representam o processo de inversão por alteração de composição (PIC) ou temperatura (PIT).

O parâmetro empregado para medir a variação na formulação é o HLD, uma grandeza adimensional que indica a distância de uma formulação qualquer para uma formulação ótima. Esta grandeza está relacionada com o coeficiente de partição do emulsificante entre as duas fases, resultado da Equação 3.1.

$$\text{HLD} = \alpha - \text{EON} - \kappa \text{ACN} + bS + \phi(A) + c_T(T - T_{\text{ref}}) \quad (3.1)$$

Onde α é um parâmetro característico da parte hidrofílica do emulsificante, EON é o número de grupamentos de óxido de etileno por molécula de emulsificante, ACN átomos de carbono na molécula apolar, S é a salinidade da fase aquosa em percentual de peso, $\phi(A)$ é função do tipo de álcool e concentração, T é a temperatura em °C, T_{ref} temperatura de referência (25°C) e κ , b e c_T constantes características do tipo de eletrólito e emulsificante.

Portanto, o HLD é uma medida da afinidade relativa do emulsificante pela fase hidrofílica (água) e fase lipofílica (óleo) que contabiliza todas as variáveis do sistema [61,63].

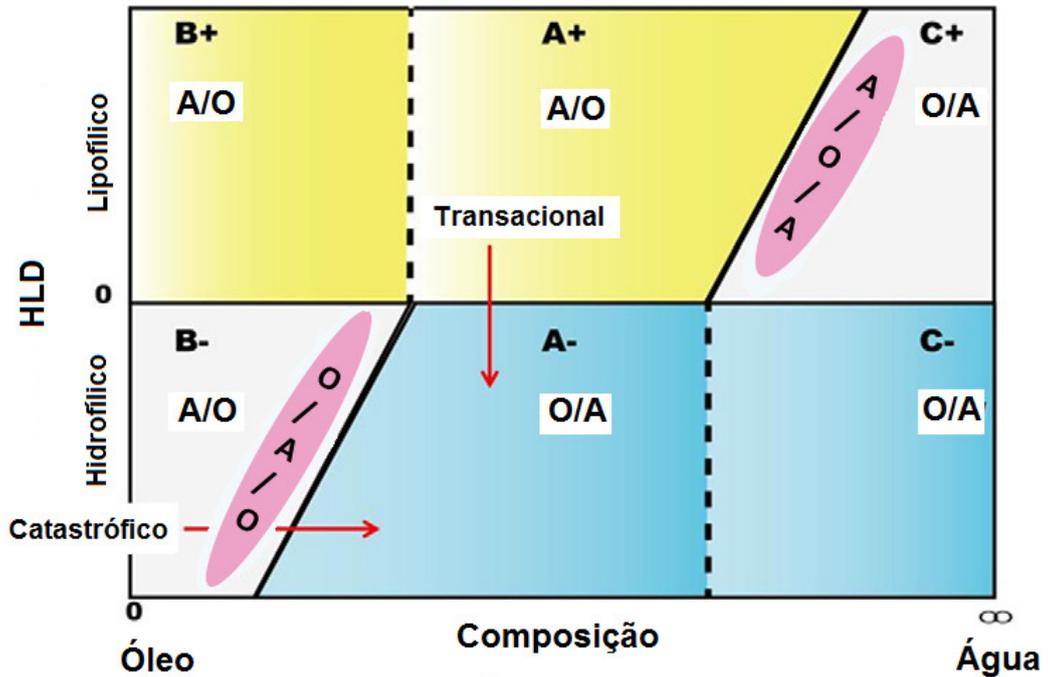


Figura 3.11. Mapa de formação-composição típico de sistema emulsionante-óleo-água ilustrativo de inversão de fase transacional e catastrófica.

Fonte: adaptação de [61].

No estudo conduzido por Weissenborn e Motiejauskaite (2000) vários emulsionantes foram testados pelo método EPI, sendo obtidos os melhores resultados com emulsionantes do tipo alquil sulfato e álcoois graxos etoxilados [8]. Os autores identificaram também que outro fator que influenciou a inversão foi o nível de neutralização da resina, pois ela afeta o HLB e, conseqüentemente, sua compatibilidade com o emulsionante. No estudo, um mínimo de 70% de neutralização sobre o valor da acidez se mostrou necessário para obter uma emulsão estável.

Neste mesmo estudo também foi relatado o efeito da temperatura sobre o tamanho de partícula, tendo sido realizado o emulsão com a resina em diversas temperaturas entre 80 a 110°C. Os menores tamanhos de partícula foram obtidos em temperaturas intermediárias da resina. Foi verificado que tamanhos de partículas superiores são obtidos a 80°C, o que se explica pela elevada viscosidade da resina nesta temperatura. Por outro lado, nas temperaturas em torno do limite superior estudado, onde esperava-se que a menor viscosidade da resina

propiciasse a formação de partículas menores, os autores concluíram que ocorreu a hidrólise do polímero e que a ação dos emulsionantes foi afetada pelo aumento da temperatura. Outros parâmetros que são mencionados como tendo efeito sobre o processo de emulsão são a taxa de adição da água, temperatura da água, velocidade da agitação, desenho do agitador, tipo de material e desenho do reator e a velocidade de resfriamento da emulsão após a inversão [8].

3.5. Processo de inversão de fase catastrófico

O ponto de inversão no modelo catastrófico ocorre quando é atingido um “excesso” da quantidade de água adicionada com o sistema submetido a agitação. Neste momento, ocorre um rápido aumento na taxa de coalescência das partículas, que supera a taxa de ruptura, sendo que este balanço não é mais mantido, prevalecendo a coalescência e formação das partículas [48].

O termo “inversão catastrófica” foi introduzido por Salager (1988) [66] e foi escolhido considerando haver estudos indicativos de que a “teoria da catástrofe” seria aplicável ao fenômeno envolvido na inversão [67,68]. Não é objetivo deste trabalho o aprofundamento nos conceitos relacionados a esta teoria, sendo suficiente mencionar que ela proporciona um modelo qualitativo não convencional e complexo para a interpretação dos complexos fenômenos físicos envolvidos e é por este motivo que a descrição de processos de inversão ainda se baseia na maioria dos casos em dados experimentais [52].

Na Figura 3.11. é possível observar que o processo de inversão catastrófico pode ocorrer em duas regiões, ou seja, com HLD superior ou inferior a zero. Em ambos os casos, há um aumento no conteúdo da fase interna que resulta em um aumento no número de partículas que tendem a se aproximar cada vez mais até se tocarem, ocorrendo a mudança de uma morfologia normal para anormal ou vice-versa. O conceito de normalidade está associado a região do gráfico onde o tipo de emulsão se situa, sendo denominada normal quando está nas regiões A-/C- ou B+/A+, que são regiões onde o tipo de emulsão é favorecido pelos efeitos físico-químicos da formulação. A região A-/C- corresponde a HLD menor que zero (HLD hidrofílico) e o emulsionante tem maior afinidade com a fase aquosa do que a

oleosa, formando miscelas em água e estabilizando emulsões do tipo O/A. A região B+/A+ está na região de HLD superior a zero (HLD lipofílico) e o emulsionante tem maior afinidade pela fase oleosa, formando miscelas reversas no óleo e estabilizando emulsões do tipo A/O.

As regiões nas quais a razão água/óleo determina a morfologia não seguindo a regra acima, conhecida como regra de Bancroft, são denominadas anormais e correspondem na Figura 3.11. as regiões B- e C+ [62,63]. Estas regiões estão frequentemente associadas a presença de morfologias múltiplas e a fase externa não é a que seria esperada pela regra de Bancroft. De acordo com Salager, o sistema de emulsões múltiplas é uma forma que o sistema encontra para combinar o conflito entre os efeitos da formulação e da quantidade de água na formação da emulsão [52].

A Figura 3.12. ilustra a inversão catastrófica da morfologia anormal para normal gerada por adição de água a uma fase óleo onde $HLD < 0$, com concentração de emulsionante constante. Quando água é adicionada a fase óleo, resulta em uma dispersão A/O já que a concentração de água ainda é baixa na região B-. No entanto, é importante salientar que a formulação favorece uma morfologia O/A, o que significa que a morfologia do tipo A/O é anormal e que as gotas de água tendem a coalescer em contato. Uma vez que força de cisalhamento está sendo aplicada, as gotas podem ser alongadas ou achatadas e a formulação localmente pode favorecer a morfologia O/A.

Esse processo geralmente resulta na formação de gotas de óleo dentro das gotas de água, ou seja, a formação de emulsões múltiplas O/A/O, por um mecanismo chamado inclusão. Se uma quantidade suficiente de gotas de óleo estiver incluída a coalescência pode ocorrer, bem como o mecanismo inverso, denominado de processo escape. É interessante observar que as gotas de óleo dentro das gotas de água não devem coalescer já que a dispersão é do tipo normal. Assim, é esperado que a inclusão ocorra e resulte em uma fase interna com elevado conteúdo O/A. Este processo conduz ao inchamento das gotas de água e como consequência, as gotas de água se aproximam [61, 62].

Neste processo, a parte determinante é o favorecimento da formação de múltiplas emulsões. Quando as gotículas de água entram em contato e coalescem para formar a fase contínua, as partículas de óleo são liberadas e resulta em uma emulsão O/A estável, conforme a localização prevista pelo mapa. É possível no entanto, que a parte oleosa contínua prévia a inversão se quebre para formar outra categoria de partículas, cujo tamanho depende de fatores como tensão interfacial, cisalhamento, razão água/óleo, fazendo com que a emulsão final possa exibir uma distribuição de partícula bimodal por conta do processo duplo de emulsionamento.

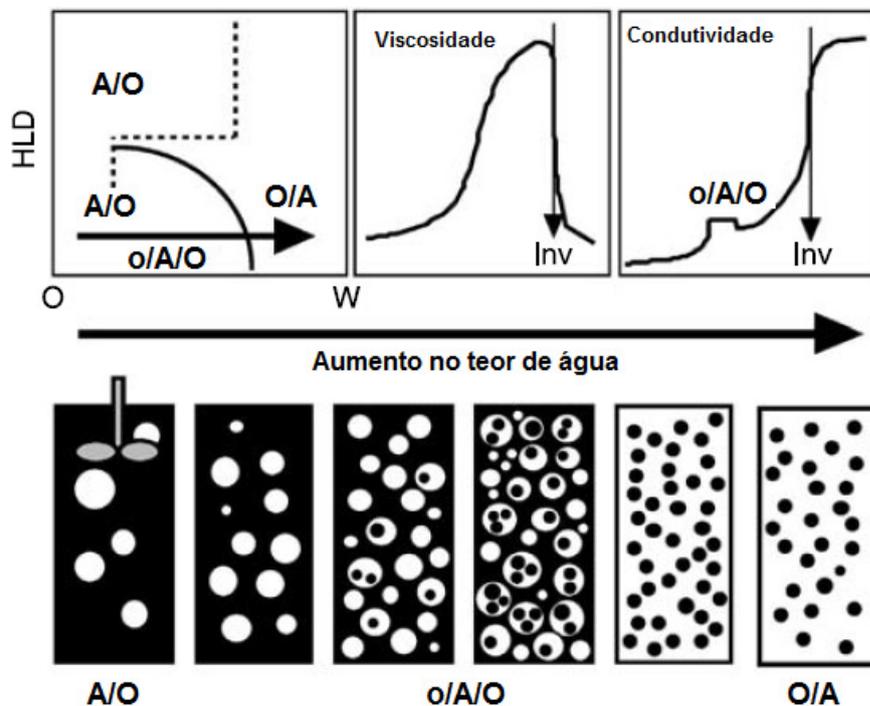


Figura 3.12. Representação da inversão catastrófica de uma morfologia anormal para normal (região B- para A-).

Fonte: adaptação de [52].

A micrografia (b) da Figura 3.13. exemplifica uma emulsão onde há regiões com inversão completa e outras com inversão incompleta, sendo que nesta última são observadas emulsões múltiplas. Na imagem (b) o tamanho de partícula médio e a polidispersidade são superiores ao tamanho de partícula da micrografia (a), onde a distribuição é visivelmente mais homogênea [44,69].

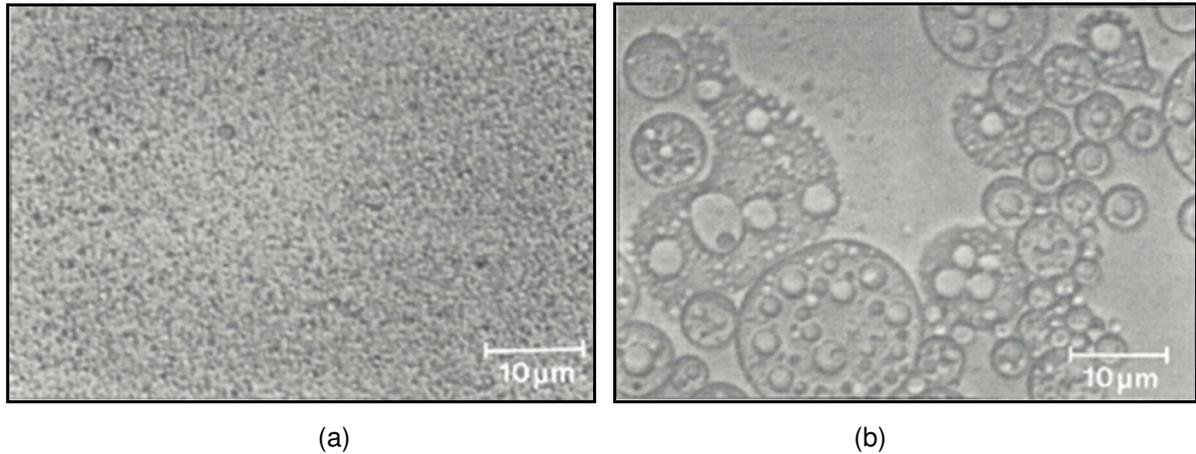


Figura 3.13. Emulsão com inversão completa e distribuição uniforme e tamanho de partícula (a) e emulsão com inversão incompleta e múltiplas emulsões (b).

Fonte: adaptação de [44].

Um dos objetivos deste trabalho é estudar as variáveis: teor de emulsionante, proporção entre os emulsionantes e velocidade de incorporação da água no emulsão de uma resina alquídica de elevada viscosidade empregando o processo de inversão de fases catastrófico, estudando o efeito das variáveis isoladamente e a sua interação. Estudos prévios mostram que o teor de emulsionante tem forte influência sobre as propriedades da emulsão produzida [10,53,56,57,59,70] e na literatura há boa quantidade de referências relacionada a esta variável em áreas de aplicação farmacêutica, alimentícia e cosmética [39,55,60,63].

Na área de polímeros com aplicação industrial existem publicações também [55,59,71,72,73], no entanto, os experimentos normalmente são conduzidos de forma a avaliar os efeitos isoladamente enfocando a formulação e a preparação, apesar de ser conhecido que existe uma forte interligação entre as propriedades do polímero, as variáveis de processo e as variáveis de composição. Em particular, o mecanismo geral que governa o fenômeno de inversão ainda não é totalmente esclarecido e modelagens sobre o ponto de inversão são limitadas a sistemas e condições experimentais específicas [74,75,76].

Além disto, apesar dos mecanismos de emulsão apresentados serem aplicáveis a qualquer tipo de emulsão, também existem poucos relatos que

mencionem o mecanismo ou mapas de formulação-composição aplicados a polímeros. Portanto, estudos adicionais nesta área de aplicação são relevantes [59].

É comentado também por Salager (2006) que conforme a área de aplicação os pesquisadores tem desenvolvido sua metodologia e terminologia independente dos demais [52]. As razões são diversas, mas principalmente relacionadas a diferença nos sistemas e diferentes objetivos por área, apesar do fenômeno envolvido ser comum. Portanto, a busca pela integração e generalização da informação relacionada ao processo de inversão é uma contribuição indireta deste estudo.

Outro objetivo desta tese é determinar se emulsões alquídicas estáveis podem ser produzidas empregando um emulsionante biodegradável a base de polissacarídeo usando o mesmo processo de emulsão por inversão de fase. O polissacarídeo hidrofobicamente modificado foi selecionado por sua aplicabilidade de acordo com a literatura científica e técnica para emprego em formulação de emulsões do tipo O/A [15,77], apesar de não haver descrição em específico sobre sua aplicação em processo de inversão ou em emulsões alquídicas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Síntese da resina

A resina alquídica empregada foi uma resina longa em óleo, com 56% de óleo, sintetizada em bancada pelo processo monoglicerídeo conforme processo convencional descrito na literatura [28,32,78].

A reação foi conduzida em balão de fundo redondo de tamanho apropriado para a quantidade de resina necessária aos experimentos, com controle de agitação, termopar para controle de temperatura, atmosfera de nitrogênio, separador para extração de água e condensador. A alcóolise do óleo de soja (marca Coimbra) foi realizada com glicerina (marca Univar) e pentaeritritol (marca Perstop) na proporção de 1:6, conduzida a 225°C catalisada por hidróxido de lítio (marca Merck), por uma hora e meia. A reação de formação de monoglicerídeos foi controlada pela solubilidade em metanol (marca Merck) até que uma parte da mistura reacional fosse solúvel em três partes de metanol. A esterificação foi realizada com anidrido ftálico (marca Basf), a 210-220°C, avaliando-se a viscosidade Gardner e a acidez a cada hora, até atingidos os valores das propriedades da Tabela 4.1. Esta etapa teve duração de onze horas e foi realizada no Laboratório de Resinas da PPG Industries do Brasil.

Tabela 4.1. Propriedades da resina alquídica longa em óleo.

| Propriedade | Resultado |
|--|-----------|
| Índice de acidez, mg KOH/sólidos | 1,6 |
| Teor de sólidos, % | 97,3 |
| Viscosidade Gardner (diluição a 52% sólidos em aguarrás) | X-Y |
| Cor Gardner | 3-4 |

4.2. Emulsionantes

Nos experimentos foram empregados os emulsionantes poliméricos do Quadro 4.1. As estruturas dos emulsionantes são aproximadas baseadas na sua descrição química e informações disponibilizadas pelos fabricantes, uma vez que emulsionantes poliméricos têm maior peso molecular em comparação aos não poliméricos e portanto, são estruturas mais complexas. Os emulsionantes não iônicos estão dentro da faixa de HLB indicados para preparações O/A [45, 79].

Quadro 4.1. Propriedades dos emulsionantes empregados nos experimentos.

| Emulsionantes | Composição química | Estrutura genérica | Informações adicionais |
|--------------------------------------|-------------------------------------|--------------------|---|
| Não iônico – NI (marca Croda) | Poliéter | | Polímero dibloco AB, poli(oxietileno) e poli(oxipropileno), HLB 17, sólido, sintético, peso molecular de 3000 a 5000 |
| Iônico – I (marca Croda) | Derivado do ácido benzeno sulfônico | | Aniônico, líquido, sintético, CAS 84961-74-0 |
| Não iônico – NIB (marca CreaChem) | Inulin lauril carbamato | | HLB 8, líquido, dissolvido a 25% em glicerina, peso molecular em torno de 5000, polissacarídeo modificado com ramificações alquila, biodegradável |

4.3. Processo de emulsão

Para o emulsão da resina alquídica sintetizada em 4.1. foi empregado o método de inversão de fase já que a mesma possui elevado teor de sólidos e é sólida a temperatura ambiente. A neutralização é uma etapa importante, porém foi desnecessária neste processo uma vez que a síntese foi conduzida de modo a obter valores suficientemente baixos de acidez ao final da reação. A água empregada no emulsão foi deionizada.

O processo de inversão utilizado foi o EPI, onde água aquecida é adicionada com velocidade constante na mistura de resina e emulsificantes, também mantidos a temperatura constante durante o processo de incorporação. O emulsificante não iônico sólido na temperatura ambiente necessitou ser fundido previamente para a incorporação na resina.

Nos experimentos que empregaram o emulsificante de polissacarídeo o mesmo processo de emulsificação foi adotado, apenas com a diferença que nestes experimentos foi mantida fixa a velocidade em 3 mL/min. Os emulsificantes foram incorporados na resina aquecida a 90°C em diferentes concentrações e proporções.

As condições gerais do processo de incorporação são as seguintes: adição de água na temperatura média de 90°C sobre a resina com emulsificantes na temperatura média de 85°C. Nesta temperatura a viscosidade da resina é 12.000 mPA.s (viscosidade Brookfield, RVT, spindle 6). A agitação é aumentada gradativamente, na medida em que se observa o aumento da viscosidade de modo a não permitir o acúmulo de água na massa em agitação, ou seja, buscando a incorporação gradativa do volume de água que está sendo adicionado. Os valores típicos correspondem a um aumento de velocidade gradual de 300 rpm até 1200 rpm, devido ao aumento de viscosidade que ocorre até o ponto de inversão em função do aumento da concentração de água na fase dispersa.

Foram realizados quatro pontos de paradas na adição de água onde o sistema foi mantido sob agitação constante por 3 minutos, pois testes prévios durante a definição do processo demonstraram que estas paradas mantendo a agitação permitem que o sistema incorpore a água adicionada mais eficientemente.

A inversão é acompanhada solubilizando-se uma gota de resina em água, pois enquanto a resina não se solubilizar é indicativo de que a inversão não ocorreu. Após a inversão o aquecimento é retirado, havendo a adição do restante da água para diluir e resfriar a emulsão, não havendo a partir deste momento alteração do tamanho de partícula. Há um decréscimo na viscosidade, já que a fase dispersa passa a ser a água e a agitação é mantida por mais 30 minutos. Ao final deste

tempo, é realizado o ajuste de água para atingir o teor de sólidos da especificação. Na Figura 4.1. é mostrado um esquema do processo de emulsão empregado.

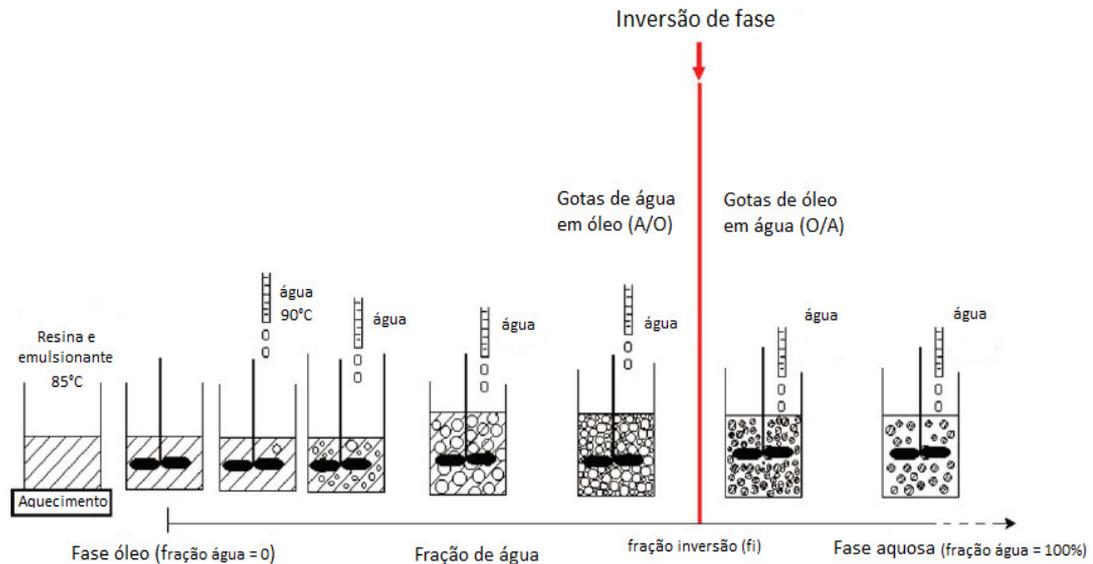


Figura 4.1. Representação do processo de emulsão por inversão de fase empregado nos experimentos.

Fonte: adaptação de [71].

A emulsificação foi conduzida no aparato da Figura 4.2. (a) no Laboratório de Resinas da PPG Industries do Brasil. O aparato foi projetado para produzir em torno de 200 g de resina emulsionada, formulada com 52% de sólidos. A quantidade de resina empregada é a mesma em todos os experimentos. O Becker empregado como recipiente para o emulsão é de 250 mL e o dispersor de pás com 5 cm de diâmetro, de acordo com a Figura 4.2. (b).

A velocidade de agitação é regulável e registrada em rpm. A temperatura da água foi controlada por um banho termostático e a temperatura do recipiente de emulsão através de uma manta de aquecimento. A adição da água é manual, utilizando uma pipeta graduada e cronômetro para controle da vazão.

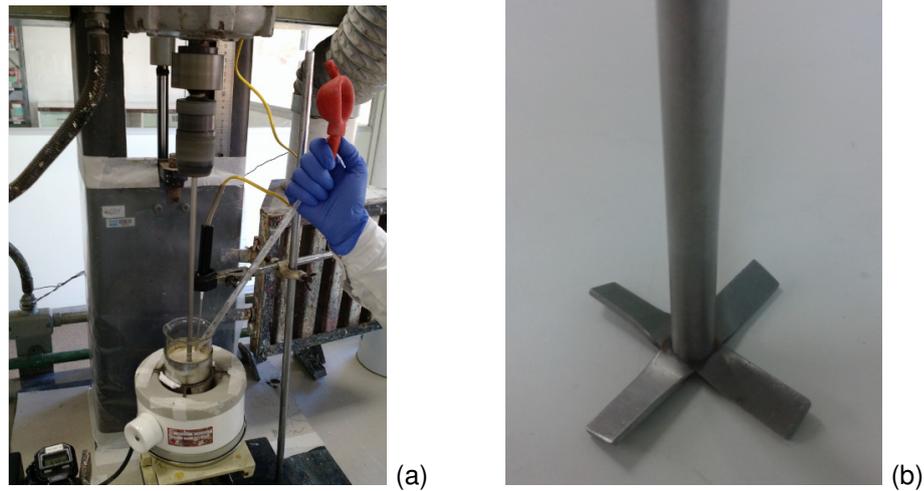


Figura 4.2. Aparato para preparação das emulsões (a) e hélice empregada na agitação (b).

4.4. Planejamento experimental

Para a otimização do número de experimentos e para o estudo dos efeitos das variáveis selecionadas foi utilizada a ferramenta de planejamento de experimentos do tipo fatorial. Neste tipo de delineamento são escolhidas as variáveis (fatores) com dois níveis de variação (alto e baixo), sendo possível através de análise de variância concluir sobre a significância do efeito de cada fator sobre as variáveis de resposta, bem como sua interação.

O modelo de experimentos do tipo fatorial 2^n foi o modelo escolhido, sendo representado espacialmente por um quadrado no fatorial 2^2 e por um cubo no fatorial 2^3 , conforme mostrado na Figura 4.3. As variáveis são testadas em dois níveis (-1,+1) e pontos centrais (0) são adicionados quando se deseja verificar se existe linearidade na variação do fator.

A base para cálculo do erro experimental é fornecida pelo número de repetições. Os efeitos de cada fator são calculados como desvios da média geral [11] e avaliadas através da análise de variância e tabelas ANOVA [80]. São assumidas as hipóteses H_0 (as médias são iguais, ou seja, não há efeito significativo no fator) e H_1 (as médias são diferentes, ou seja, algum fator influencia o processo).

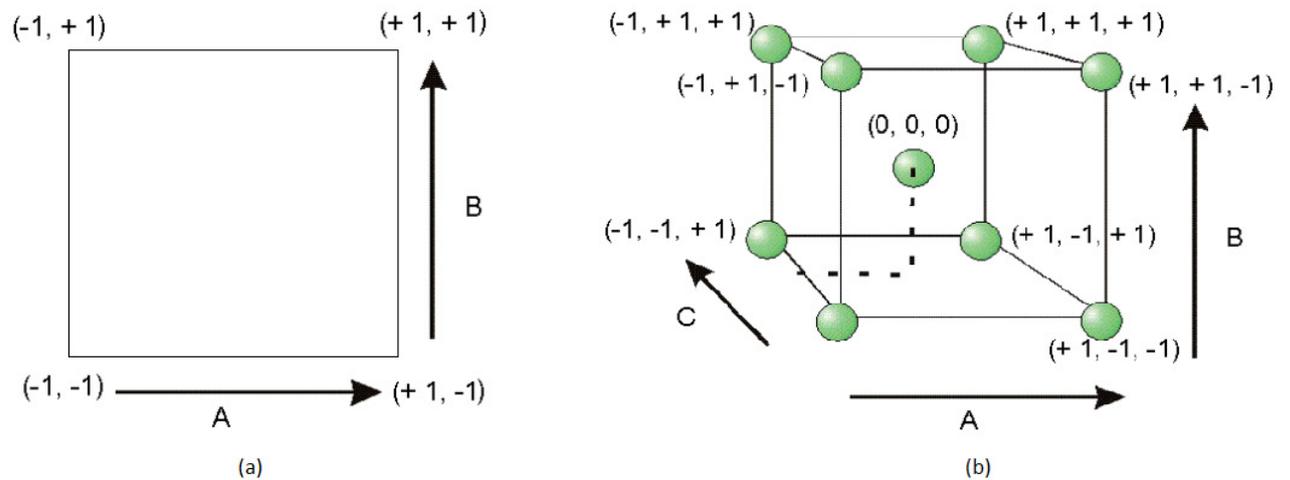


Figura 4.3. Representação espacial do delineamento fatorial 2² (a) e do fatorial 2³ (b).

Nos experimentos com emulsionantes sintéticos iônico e não iônico foram considerados os seguintes fatores:

- ✓ fator A: teor total de emulsionantes, com mínimo de 5% e máximo de 8%;
- ✓ fator B: proporção entre os emulsionantes, representada como NI/I, com proporção mínima 50/50 e máxima 80/20;
- ✓ fator C: velocidade de adição de água, com valor mínimo de 2 mL/min e máximo de 4 mL/min.

Nos experimentos com emulsionante polissacarídeo e poliéter foram considerados os seguintes fatores:

- ✓ fator A: teor total de emulsionantes, com mínimo de 5% e máximo de 10%;
- ✓ fator B: proporção entre os emulsionantes, representada como NIB/NI, com proporção mínima 50/50 e máxima 80/20.

Estes fatores foram selecionados por serem identificados como importantes no emulsão através da revisão bibliográfica, controláveis no aparato existente para o emulsão e porque afetam as propriedades de desempenho e custo da emulsão.

A ordem de grandeza dos valores propostos para o teor de emulsionante e velocidade de adição de água consideram os valores típicos indicados na literatura nos estudos experimentais, bem como a escolha dos tipos de emulsionantes e sua

proporção de mistura, tendo em vista que os valores de referência são conhecidos, mas para cada resina a combinação que maximiza as propriedades da emulsão pode ser diferente devido a sua composição, sinergia de propriedades e demais variáveis de processo mantidas constantes [38].

Nos testes com o emulsionante polissacarídeo a velocidade de adição de água não foi incluída, pois o objetivo é determinar qual a concentração/combinação produz as melhores emulsões sem interferência de variáveis de processo, já que trata-se de um sistema ainda sem referências neste tipo de aplicação.

O planejamento dos experimentos foi feito no programa Minitab versão 16, sendo o conjunto de experimentos realizados mostrados nas Tabela 4.2. e 4.3.

O planejamento inclui pontos centrais e foi realizado em duplicata. A ordem de realização das experiências definida pelo programa prevê que os mesmos sejam aleatórios para que não haja influência da ordem nos resultados e para minimizar a influência do aprendizado que naturalmente ocorre na realização dos experimentos.

Tabela 4.2. Experimentos do fatorial 2^2 – emulsionantes sintético e natural.

| Número do experimento | Identificação do experimento | Ordem de execução | FATOR A Emul (%) | FATOR B Emul (NIB/NI) |
|------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|-------------------------|------------------------------|
| 1 | EXP 10.50 | 6 | 10 | 50/50 |
| 2 | EXP 10.80 | 8 | 10 | 80/20 |
| 3 | EXP 5.80 | 7 | 5 | 80/20 |
| 4 | EXP 7,5.65 | 10 | 7,5 | 65/35 |
| 5 | EXP 5.50 | 5 | 5 | 50/50 |
| 6 | EXP 5.80 | 3 | 5 | 80/20 |
| 7 | EXP 7,5.65 | 9 | 7,5 | 65/35 |
| 8 | EXP 5.50 | 1 | 5 | 50/50 |
| 9 | EXP 10.80 | 4 | 10 | 80/20 |
| 10 | EXP 10.50 | 2 | 10 | 50/50 |

Tabela 4.3. Experimentos do fatorial 2^3 – emulsionantes sintéticos.

| Número do experimento | Identificação do experimento | Ordem de execução | FATOR A Emul (%) | FATOR B Emul (NI/I) | FATOR C Vel (mL/min) |
|-----------------------|------------------------------|-------------------|------------------|---------------------|----------------------|
| 1 | EXP 8.50.2 | 2 | 8 | 50/50 | 2 |
| 2 | EXP 8.80.2 | 4 | 8 | 80/20 | 2 |
| 3 | EXP 8.50.4 | 14 | 8 | 50/50 | 4 |
| 4 | EXP 5.50.2 | 9 | 5 | 50/50 | 2 |
| 5 | EXP 6,5.50.3 | 19 | 6,5 | 50/50 | 3 |
| 6 | EXP 6,5.80.3 | 20 | 6,5 | 80/20 | 3 |
| 7 | EXP 5.50.4 | 13 | 5 | 50/50 | 4 |
| 8 | EXP 5.50.4 | 5 | 5 | 50/50 | 4 |
| 9 | EXP 5.80.4 | 15 | 5 | 80/20 | 4 |
| 10 | EXP 8.50.2 | 10 | 8 | 50/50 | 2 |
| 11 | EXP 8.50.4 | 6 | 8 | 50/50 | 4 |
| 12 | EXP 5.50.2 | 1 | 5 | 50/50 | 2 |
| 13 | EXP 5.80.4 | 7 | 5 | 80/20 | 4 |
| 14 | EXP 6,5.50.3 | 17 | 6,5 | 50/50 | 3 |
| 15 | EXP 8.80.4 | 8 | 8 | 80/20 | 4 |
| 16 | EXP 6,5.80.3 | 18 | 6,5 | 80/20 | 3 |
| 17 | EXP 5.80.2 | 11 | 5 | 80/20 | 2 |
| 18 | EXP 8.80.4 | 16 | 8 | 80/20 | 4 |
| 19 | EXP 8.80.2 | 12 | 8 | 80/20 | 2 |
| 20 | EXP 5.80.2 | 3 | 5 | 80/20 | 2 |

4.5. Testes e métodos

As variáveis de resposta avaliadas foram as propriedades físico-químicas das emulsões, como tamanho de partícula (nm), estabilidade natural e acelerada (semanas), viscosidade (mPa.s), volume de inversão (%) e pH. O teor de sólidos foi realizado para checar se todas as emulsões foram ajustadas de forma similar.

4.5.1. Tamanho de partícula

O tamanho de partícula das emulsões estudadas foi determinado no analisador de dispersões LUMiSizer, que apresenta alta resolução na determinação do tamanho de partícula na faixa de 100-300 nm. O princípio de determinação emprega a teoria de Mie, que relaciona medidas de turbidez com o número, tamanho e constante ótica de partículas esféricas suspensas. Esta teoria é aplicada

a sistemas polidispersos onde a turbidez em um dado comprimento de onda é relacionada ao tamanho de partícula.

O ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais da Faculdade de Química – PUCRS. Foi utilizada célula quadrática de vidro com dimensões 10 mm x 10 mm, sendo a amostra submetida a rotação de 3000 rpm, a 25°C. A amostra é analisada diluída em água a 25%.

4.5.2. Estabilidade

4.5.2.1. Estabilidade natural

A estabilidade natural é um método tradicional e prático, que consiste no acompanhamento periódico das amostras, avaliando o aspecto e separação de fases. Foram empregados tubos de vidro transparentes de 100 mL, com altura total de 180 mm (A_t) e diâmetro de 45 mm, conforme representado na Figura 4.4. A separação foi medida em milímetros a partir da altura inicial de preenchimento com as amostras, denominada A_s (altura de separação). O resultado foi reportado como percentual de separação em função do tempo, conforme a Equação 4.1.

$$\% \text{ separação} = (A_s \times 100) / A_t \quad (4.1)$$

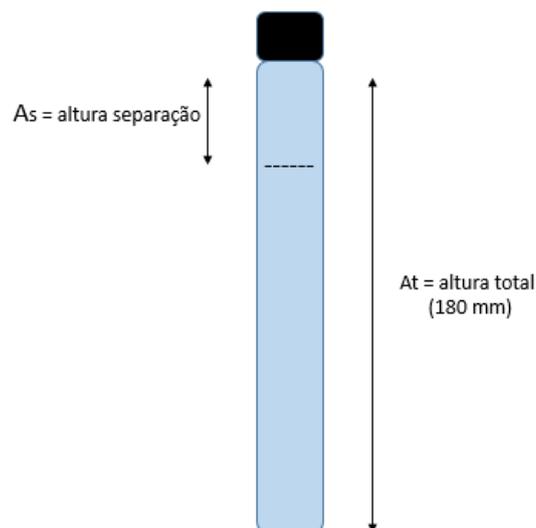


Figura 4.4. Representação da medida de estabilidade natural.

Complementarmente, durante o período do monitoramento foi avaliada visualmente a condição da amostra no momento da preparação, após 24 horas (período mínimo para que seja considerado estável) acompanhando além da separação de fases, a homogeneidade, cor ou qualquer característica visual anômala. O ensaio foi realizado no Laboratório de Resinas da PPG Industries do Brasil.

4.5.2.2. Estabilidade acelerada com analisador de dispersões

A estabilidade também foi avaliada com o emprego do analisador de dispersões LUMiSizer. Este equipamento possui um sistema ótico que trabalha em conjunto com um transmissor e um receptor de infravermelho próximo (NIR), capaz de registrar os espectros de transmissão ao longo do caminho ótico onde se encontra a amostra, em função do tempo. O sistema ótico está acoplado a uma centrífuga que possibilita o aumento da força gravitacional durante a coleta dos espectros. 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. Desta forma, é possível observar fenômenos relacionados à estabilidade, como separações de fase, sedimentação, coalescência e agregação, em menor escala de tempo do que nos testes convencionais. A amostra é irradiada e no caso de amostras sólidas parte da luz é absorvida e parte refletida. Em amostras líquidas, a luz passa através da amostra e é refletida de volta pelo topo da célula. O princípio de operação do equipamento é mostrado na Figura 4.5.

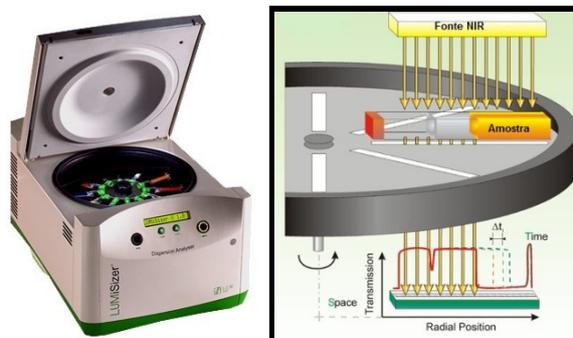


Figura 4.5. Princípio de funcionamento do analisador de partícula LUMiSizer.

Fonte: adaptação de [81].

Como medida referencial da desestabilização da emulsão ou dispersão, a velocidade de sedimentação obtida na análise acelerada é convertida em velocidade sob ação gravitacional e posteriormente, em tempo necessário para sedimentar 100 micrômetros de partículas.

O ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais da Faculdade de Química – PUCRS. Foi utilizada célula circular de vidro com dimensões 84 mm x 13,3 mm (comprimento/diâmetro), sendo a amostra submetida a rotação de 3000 rpm, a 25°C. A amostra é analisada diluída com água a 25%.

4.5.3. Viscosidade Brookfield

A viscosidade é um método de determinação da resistência a fluidez de um líquido em função da força de cisalhamento aplicada. Neste trabalho foi empregado o método de viscosidade Brookfield, que se baseia na resistência do fluido ao movimento de um disco rotatório. As emulsões foram avaliados em equipamento do tipo RVT, spindle 4, acondicionadas em becker de 250 mL, a temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$, medidos em triplicata 24 horas após a sua preparação. A unidade de medida é milipascal segundo (mPa.s) e o ensaio foi realizado no Laboratório de Resinas da PPG Industries do Brasil.

4.5.4 pH

O pH é um método para a determinação da concentração de íons H^+ em solução. O pH foi determinado nas emulsões 24 horas após a preparação. Foi empregado equipamento Digimed modelo DMPH-2, devidamente calibrado, com amostras ambientadas a $25 \pm 1^\circ\text{C}$. O ensaio foi realizado no Laboratório de Resinas da PPG Industries do Brasil.

4.5.5. Teor de sólidos

O teor de sólidos corresponde ao conteúdo não-volátil da emulsão e foi determinado por análise gravimétrica (pesagem) com um tempo e temperatura de

secagem estabelecidos. Neste procedimento um grama de amostra é pesado em balança analítica em recipientes de alumínio previamente desengordurados e tarados. A amostra é espalhada sobre a superfície e colocada em estufa sem circulação de ar a 135 °C por 45 minutos. O material é retirado da estufa, aguardado que atinja a temperatura ambiente e pesado. O peso final, descontado do peso do recipiente, dividido pelo peso inicial da amostra corresponde ao teor de não-voláteis. O ensaio foi realizado em triplicata no Laboratório de Resinas da PPG Industries do Brasil.

4.5.6. Microscopia ótica

Para a avaliação da morfologia das emulsões foi empregada microscopia ótica. Pequena quantidade de emulsão é espalhada sobre uma lâmina de vidro e a leitura realizada rapidamente, já que a imagem se altera na medida em que a amostra seca. Foi utilizado microscópio ótico Olympus BX50, com aumento de imagem de 40x e sistema de captura de imagens MotiImage Plus 2.0. As imagens foram realizadas no Laboratório de Biologia Tecidual da Faculdade de Biociências da PUCRS.

4.5.7. Volume de inversão

O volume de inversão corresponde a quantidade de água adicionada a emulsão na qual se observa a mudança de solubilidade do sistema. No ponto de inversão, a resina que até então era insolúvel em água, passa a ser solúvel.

O teste de solubilidade foi realizado retirando-se uma gota de resina com um bastão de vidro a intervalos regulares de tempo durante o processo de adição e diluindo em um becker com água. O volume de inversão é reportado em percentual, calculado como a razão entre a quantidade de água no ponto de inversão sobre o total de água adicionado a emulsão. O ensaio foi realizado no Laboratório de Resinas da PPG Industries do Brasil.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Emulsões preparadas com emulsionantes sintéticos

A combinação da velocidade de adição de água, teor de emulsionante e proporção entre os tipos de emulsionantes pretendeu identificar o efeito destas variáveis sobre uma emulsão alquídica preparada por processo de inversão de fase catastrófico.

Adicionalmente, buscou-se identificar qual a combinação na qual o teor total de emulsionantes possa ser mínimo, já que de acordo com Harkal et al. (2011) e Arendt (2015) a tendência dos trabalhos atuais é minimizar o teor de emulsionantes e uma das maneiras é encontrando as condições certas para o emulsionamento de cada tipo de resina [2,19].

Com o emprego de uma resina alquídica de composição similar a empregada neste estudo, Hartmann (2011) desenvolveu experimentos para identificar as condições de emulsionamento adequadas empregando o processo de inversão. Em seu trabalho, melhor estabilidade e menor tamanho de partícula e polidispersidade foram obtidos com o emprego de no mínimo 10% de emulsionantes poliméricos indicados para esta aplicação na proporção de emulsionante não iônico e iônico de 80/20. Também foi verificado através do emprego de dois processos de homogeneização que aquele que conseguiu fornecer maior energia e manter a homogeneidade durante a adição de água, foi o que favoreceu os melhores resultados para a mesma composição de emulsionantes [32].

Portanto, a proposição neste trabalho é de que havendo efeito sinérgico entre as variáveis e empregando um processo de homogeneização adequado, que seja possível reduzir a quantidade de emulsionante para teores inferiores a 10%, em um sistema onde as condições estão otimizadas.

A Tabela 5.1. apresenta os resultados das propriedades que foram analisadas.

O teor de sólidos foi medido e os resultados confirmam que todos estão entre 51 e 52%, ou seja, com variação pequena e adequada em relação ao valor teórico estipulado.

A identificação genérica do experimentos é EXP A.B.C, onde A corresponde ao teor total de emulsionante, B a proporção entre emulsionantes e C a velocidade de adição de água.

Para auxiliar na interpretação dos dados e na identificação de relações não aparentes, foi empregado o módulo de análise do programa Minitab versão 16. Os gráficos de efeitos gerados pelo programa identificam e quantificam as variáveis que têm significância estatística dentro do modelo empregado. Os fatores significantes são os que atendem a hipótese H_1 (as médias das variáveis de resposta são diferentes).

No gráfico de efeitos padronizados a distância do fator em relação a reta indica sua intensidade, sendo os mais distantes os fatores com maior influência. No gráfico de Pareto os efeitos são mostrados em um gráfico de barras que permite visualizar a informação de maneira ordenada. Neste gráfico, os efeitos com índices superiores ao valor da linha vermelha são os fatores com significância estatística.

Tabela 5.1. Resultados das propriedades medidas nos experimentos do delineamento 2³.

| Número do experimento | Identificação do experimento | Tamanho de partícula (nm) | Estabilidade natural (%) | Estabilidade acelerada (semanas) | Volume de inversão (%) | Viscosidade (mPa.s) | pH |
|-----------------------|------------------------------|---------------------------|--------------------------|----------------------------------|------------------------|---------------------|------|
| 4 | EXP 5.50.2 | 195 | 5 | 3,5 | 97 | 4900 | 5,18 |
| 12 | EXP 5.50.2 | 201 | 5 | 2,7 | 93 | 4600 | 5,15 |
| 7 | EXP 5.50.4 | 136 | 5 | 3,1 | 87 | 5100 | 5,14 |
| 8 | EXP 5.50.4 | 152 | 7 | 2,0 | 82 | 4500 | 4,91 |
| 17 | EXP 5.80.2 | 152 | 12 | 2,1 | 97 | 600 | 5,21 |
| 20 | EXP 5.80.2 | 135 | 12 | 3,2 | 95 | 400 | 4,86 |
| 9 | EXP 5.80.4 | 115 | 14 | 4,4 | 95 | 1000 | 5,23 |
| 13 | EXP 5.80.4 | 111 | 13 | 5,0 | 91 | 800 | 5,20 |
| 5 | EXP 6,5.50.3 | 129 | 0 | 4,9 | 73 | 600 | 4,90 |
| 14 | EXP 6,5.50.3 | 126 | 0 | 4,8 | 79 | 600 | 4,90 |
| 6 | EXP 6,5.80.3 | 120 | 12 | 4,6 | 91 | 800 | 5,35 |
| 16 | EXP 6,5.80.3 | 115 | 12 | 5,0 | 91 | 1100 | 5,22 |
| 1 | EXP 8.50.2 | 113 | 0 | 6,5 | 84 | 900 | 4,95 |
| 10 | EXP 8.50.2 | 108 | 0 | 6,4 | 84 | 800 | 4,85 |
| 3 | EXP 8.50.4 | 142 | 0 | 4,7 | 76 | 1900 | 4,88 |
| 11 | EXP 8.50.4 | 126 | 0 | 4,4 | 72 | 1300 | 4,84 |
| 2 | EXP 8.80.2 | 119 | 0 | 8,7 | 76 | 100 | 5,18 |
| 19 | EXP 8.80.2 | 113 | 0 | 8,6 | 80 | 100 | 5,14 |
| 15 | EXP 8.80.4 | 106 | 0 | 9,4 | 84 | 600 | 5,07 |
| 18 | EXP 8.80.4 | 113 | 0 | 8,6 | 76 | 300 | 5,01 |

5.1.1. Tamanho de partícula

Nos resultados mostrados na Tabela 5.1. observa-se que os menores valores médios de tamanho de partícula correspondem a valores na faixa entre 110 e 120 nm e o valor máximo dentre os experimentos foi 201 nm.

Os resultados indicam que há uma relação entre o teor de emulsionante e esta propriedade, pois os menores valores correspondem aos experimentos onde em sua maioria foi empregado 8% de emulsionante e o maior valor de tamanho de partícula corresponde ao teor de emulsionante de 5%. No entanto, também na faixa de 110 a 120 nm são encontrados experimentos com 5 e 6,5%, em função do efeito das demais variáveis sobre os resultados.

Os gráficos que identificam e quantificam a significância de cada fator, mostrados na Figura 5.1., servem para auxiliar no entendimento das relações de

causa e efeito. Observa-se que o teor total (A) e a proporção entre os tipos de emulsionante não iônico e iônico (B) são as variáveis que mais influenciaram o tamanho de partícula, havendo adicionalmente um efeito sinérgico (interação AB). O sistema também é influenciado pelo efeito sinérgico entre o teor total de emulsionante e a velocidade de adição de água (interação AC).

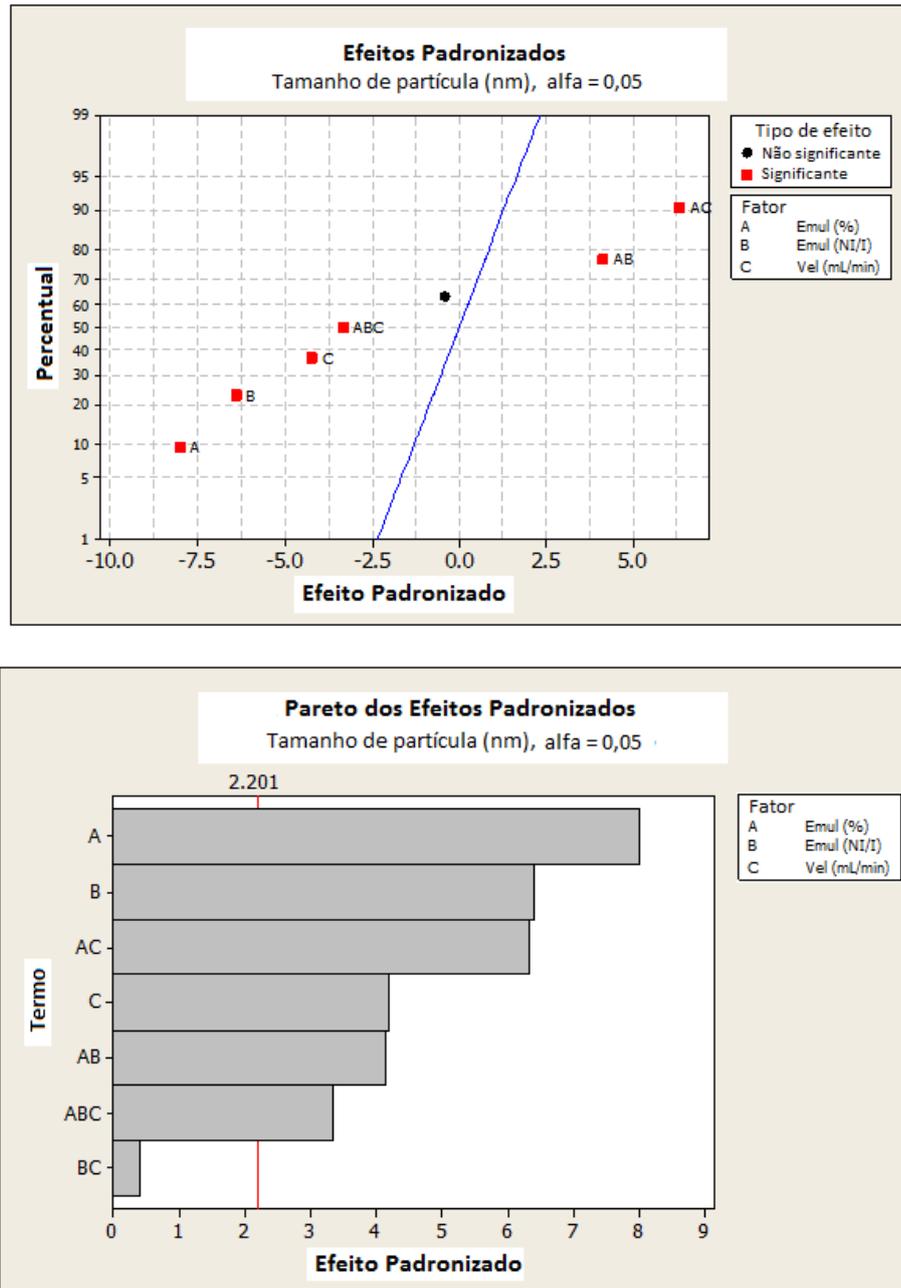


Figura 5.1. Relação de efeitos para o fator de resposta tamanho de partícula.

A avaliação do efeito das variáveis isoladamente e suas interações sobre a resposta empregam os gráficos mostrados na Figura 5.2. Neles é possível visualizar a amplitude da variação.

No gráfico de efeitos individuais quanto mais inclinada a reta maior a variação e portanto, maior o efeito do fator sobre a resposta. Quando o efeito é combinado, via de regra retas que se cruzam indicam forte interação e retas paralelas indicam que não há interação [82].

Algumas interações no entanto, não são tão claras apenas utilizando esta regra e exigem a avaliação dos dados em conjunto com os fenômenos físico-químicos. Para a variável tamanho de partícula é possível observar que apesar do modelo apresentar a interação do teor de emulsionante e do tipo como significativa (interação AB), sua intensidade é pequena tendo em vista que as retas são quase paralelas. A interação entre o teor de emulsionante e a velocidade de água é mais visível (interação AC), havendo redução significativa no tamanho de partícula com o aumento da taxa de adição de água com 5% de emulsionante e um leve aumento com o aumento da velocidade de adição no teor de 8%.

Os resultados obtidos concordam com as conclusões de Semsarzadeh (2007), Moraes (2008) e Kaminski et al. (2010) que evidenciaram em seus estudos que diferentes parâmetros têm influência sobre o tamanho de partícula, sendo o tipo e a concentração do emulsionante os fatores predominantes [59,83,84].

No gráfico de efeitos individuais da Figura 5.2. o teor de emulsionante (A) e a proporção entre iônico e não iônico (B) são as retas com maior inclinação. No gráfico de efeitos combinados tanto para a combinação AB quanto AC os valores do tamanho de partícula para as concentrações de 6,5% e 8% são as menores e há pouca diferença com a variação na proporção de emulsionante ou da velocidade de adição de água. Ao contrário, com 5% de emulsionante, a mesma variação produz alterações significativas, indicando maior sensibilidade do sistema aos efeitos combinados quando o teor de emulsionante é inferior.

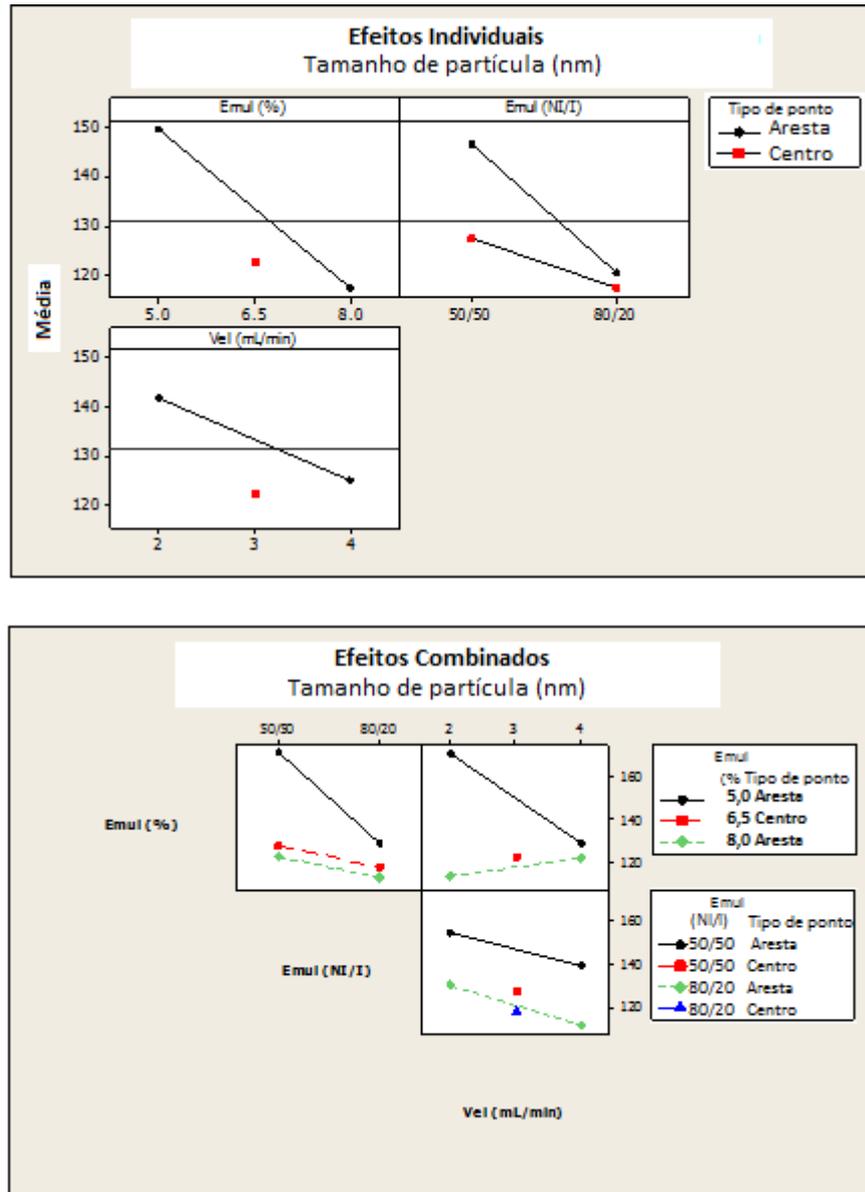


Figura 5.2. Efeitos das variáveis teor de emulsionante (A), proporção entre emulsionantes NI/I (B) e velocidade de adição de água (C) sobre o tamanho de partícula.

Os dados apresentados também permitem visualizar que com teores acima de 6,5% de emulsionante o tamanho de partícula reduziu consideravelmente em relação ao teor de 5%, não sendo a redução linear entre 6,5% e 8%.

Perazzo (2015), em revisão recente, menciona que a formação de emulsões múltiplas estudada por diversos autores é entendida como um estágio intermediário presente no diagrama de composição que precede a inversão necessária para a formação de emulsão O/A com pequenas partículas [75].

Mayer et al. (2013) utilizaram o método de inversão para produzir emulsões enriquecidas com vitamina E e em seus resultados reportam a formação de um estado “gel” em conteúdo intermediário de água que presumidamente foi associada a uma fase cristalina líquida ou de emulsão múltipla com elevada fração de fase dispersa [56].

Jahanzad et al. (2009, 2010) sugerem através de evidências obtidas em seus estudos que a formação de emulsões múltiplas é um pré-requisito para a obtenção de emulsões com menores tamanhos de partícula. O primeiro estudo que foi conduzido pelo autor foi com variação do teor de emulsionantes e do HLB [76] e, no segundo foi investigado o efeito da velocidade de adição da fase dispersante sobre a dispersa sobre o tamanho de partícula [60].

Östertag et al. (2012) avaliaram o efeito da concentração do emulsionante sobre o tamanho de partícula e sua distribuição empregando triglicerídeos de médio peso molecular como óleo e Tween 80 como emulsionante [61]. Seus resultados reportam que com baixas concentrações de emulsionante a formação de emulsões múltiplas foi suprimida ou foi deficiente. Conseqüentemente, emulsões com tamanho de partícula superiores foram formados em relação aos tamanhos de partícula obtidos em concentrações nas quais o sistema inverteu formando emulsões múltiplas adequadamente.

A Figura 5.3. apresenta proposta para o mecanismo de formação das partículas esperado para o sistema alquídico na inversão de fase. Antes da inversão, pequenas gotículas de água se formam após a adição da primeira alíquota de água a resina. Na medida que a adição continua, algumas destas gotículas passarão a ter pequenas gotículas de resina dentro de si. Com o aumento da quantidade de água, aumenta o número de gotículas bem como o seu tamanho, fenômeno que está associado com a inclusão da fase contínua como pequenas gotas internas, conduzindo ao aumento da fração de volume efetivo da fase dispersa. Com o incremento da quantidade de água haverá um ponto em que a fase oleosa não conseguirá permanecer como fase contínua, pois as gotas da fase dispersa atingem um volume crítico em que estão suficientemente próximas para coalescer, desencadeando a inversão [85].

O mecanismo de formação de emulsões múltiplas O/A/O requer que o emulsionante hidrofílico esteja inicialmente localizado na resina e tenha habilidade de migrar da fase óleo para a água. Se a quantidade de emulsionante não atingir um valor mínimo, a formação da fase múltipla é suprimida e somente partículas de maior tamanho são produzidas, que são semelhantes em tamanho às produzidas se o emulsionante estivesse na fase aquosa antes da homogeneização.

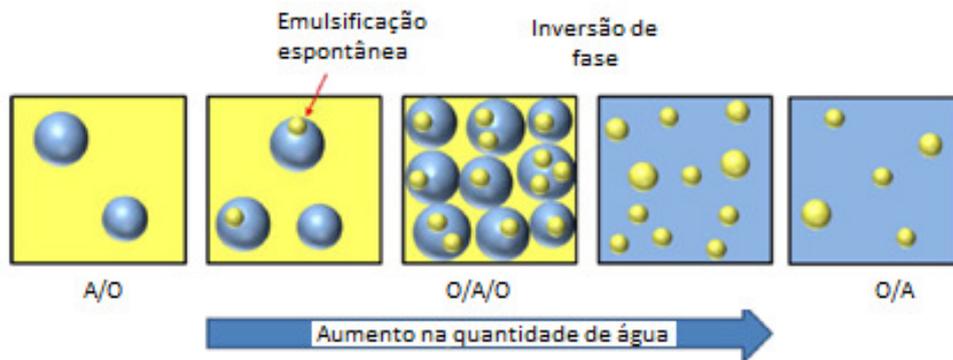


Figura 5.3. Diagrama esquemático dos eventos físico-químicos que conduzem a formação de pequenas partículas no processo de inversão de fase.

Fonte: adaptação de [56].

Portanto, os resultados de tamanho de partícula do sistema alquídico indicam que este processo está ocorrendo mais adequadamente em concentrações a partir de 6,5%.

Com a intenção de entender melhor o mecanismo, informações adicionais a respeito da dispersidade dos tamanhos de partícula e da morfologia das emulsões foram analisadas. Na Tabela 5.2. são apresentados os valores de tamanho de partícula de cada experimento, a medida de polidispersão (Pd) e a média das duplicatas. Na Figura 5.4. são apresentadas as micrografias e os gráficos de distribuição de tamanho de partícula de uma via de cada experimento.

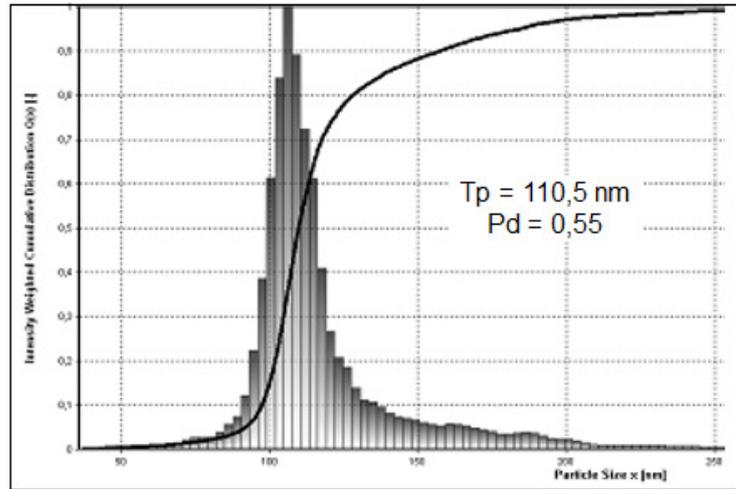
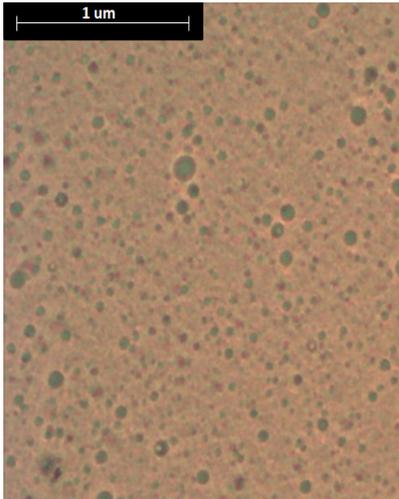
Na Figura 5.4. observa-se que as micrografias dos experimentos contendo 8% de emulsionante em qualquer condição e com 6,5% na proporção 50/50 mostram emulsões com morfologia homogênea, com os menores tamanhos de partícula e polidispersidade comparado com as demais.

Com a concentração de 6,5% e proporção 80/20, apesar do tamanho de partícula médio da ordem de 120 nm, a micrografia revela a presença de emulsões múltiplas. O mesmo pode ser observado na concentração de 5%, onde as emulsões múltiplas são mais visíveis por sua maior quantidade e também devido aos tamanhos de partícula variados e com valores em média superiores.

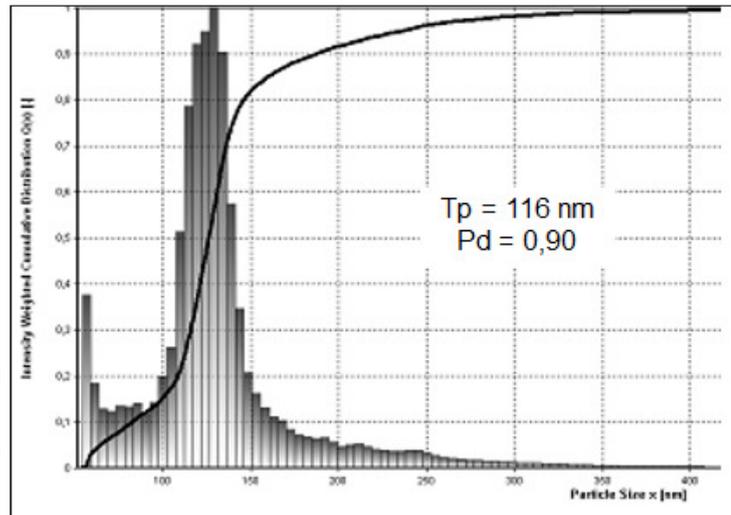
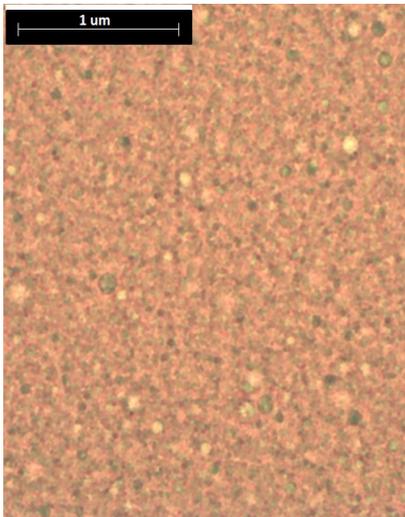
A única exceção na concentração de 5% foi o experimento na proporção 50/50 e velocidade de adição de água de 4 mL/min, onde a micrografia mostra uma imagem homogênea, que apesar do tamanho médio da ordem de 145 nm, possui uma dispersidade inferior em relação aos demais na mesma concentração total de emulsionante.

Tabela 5.2. Resultados de tamanho de partícula e polidispersidade das emulsões.

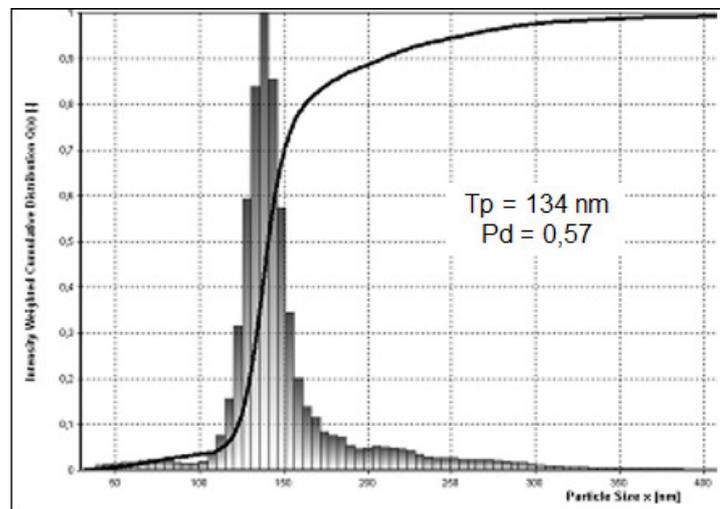
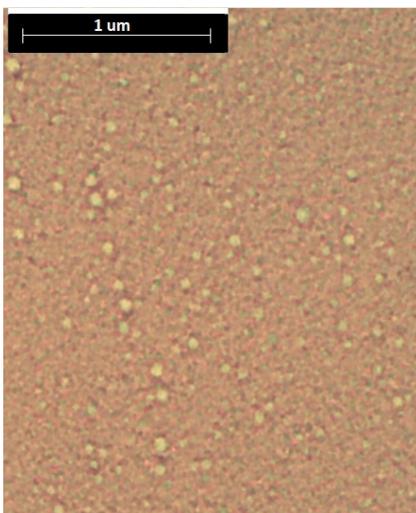
| EXPERIÊNCIA | Tamanho de partícula (nm) | Dispersão (Pd) | Médias |
|--------------------|----------------------------------|-----------------------|---------------|
| EXP 8.50.2 | 113 | 0,54 | Tp = 110,5 nm |
| EXP 8.50.2 | 108 | 0,56 | Pd = 0,55 |
| EXP 8.80.2 | 119 | 0,83 | Tp = 116 nm |
| EXP 8.80.2 | 113 | 0,96 | Pd = 0,90 |
| EXP 8.50.4 | 126 | 0,52 | Tp = 134 nm |
| EXP 8.50.4 | 142 | 0,61 | Pd = 0,57 |
| EXP 5.50.2 | 195 | 1,27 | Tp = 198 nm |
| EXP 5.50.2 | 201 | 1,27 | Pd = 1,27 |
| EXP 6,5.50.3 | 126 | 0,68 | Tp = 127,5 nm |
| EXP 6,5.50.3 | 129 | 0,68 | Pd = 0,68 |
| EXP 6,5.80.3 | 115 | 1,41 | Tp = 117,5 nm |
| EXP 6,5.80.3 | 120 | 1,22 | Pd = 1,32 |
| EXP 5.50.4 | 136 | 0,64 | Tp = 144 nm |
| EXP 5.50.4 | 152 | 0,70 | Pd = 0,67 |
| EXP 5.80.4 | 115 | 0,72 | Tp = 113 nm |
| EXP 5.80.4 | 111 | 0,67 | Pd = 0,70 |
| EXP 8.80.4 | 106 | 0,58 | Tp = 109,5 nm |
| EXP 8.80.4 | 113 | 0,88 | Pd = 0,72 |
| EXP 5.80.2 | 135 | 1,11 | Tp = 143,5 nm |
| EXP 5.80.2 | 152 | 0,63 | Pd = 0,87 |



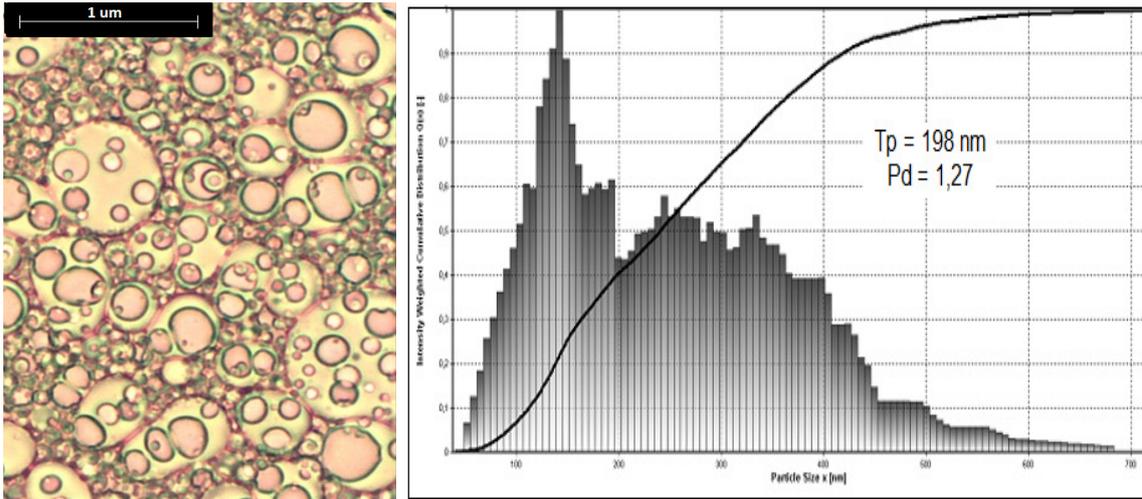
(a) EXP 8.50.2



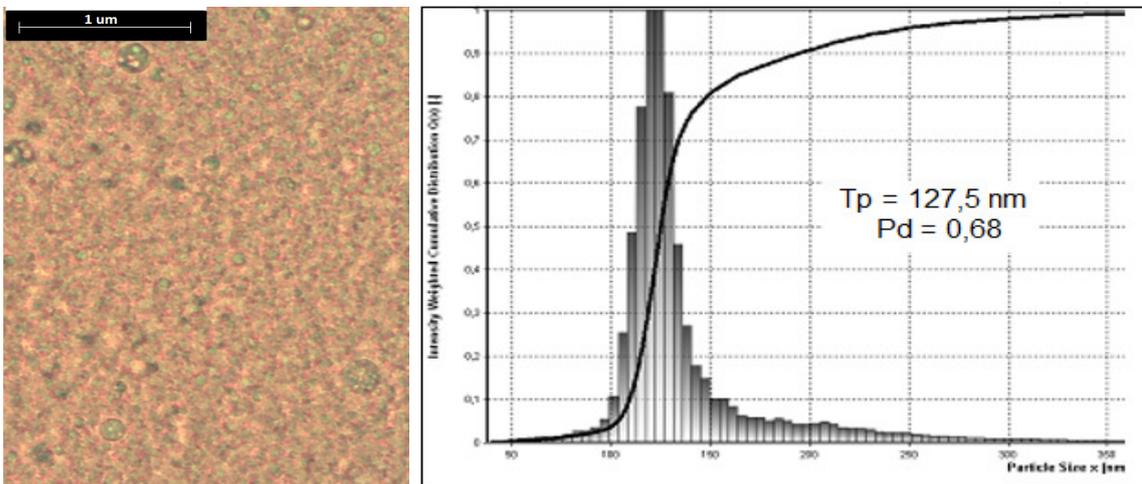
(b) EXP 8.80.2



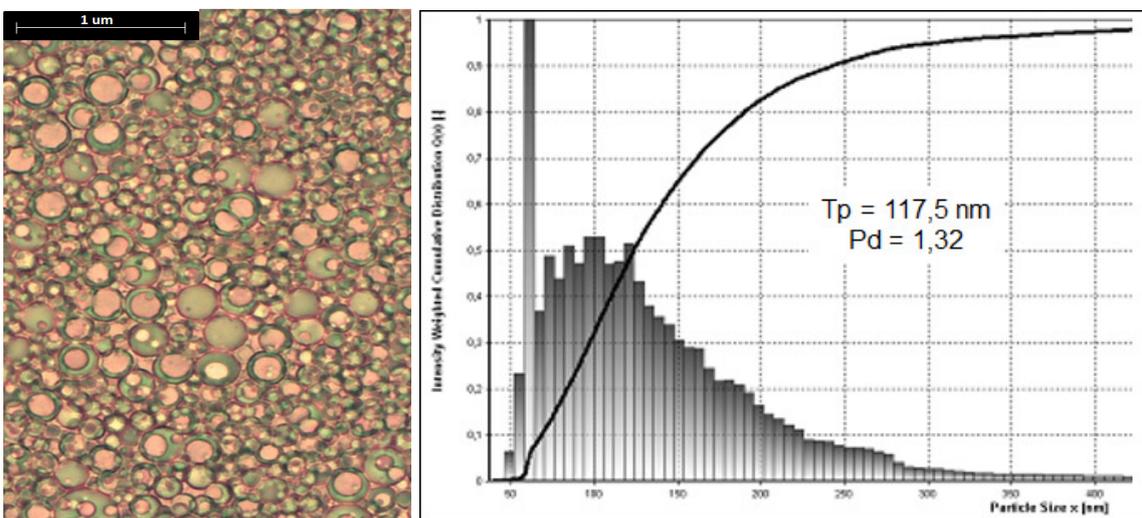
(c) EXP 8.50.4



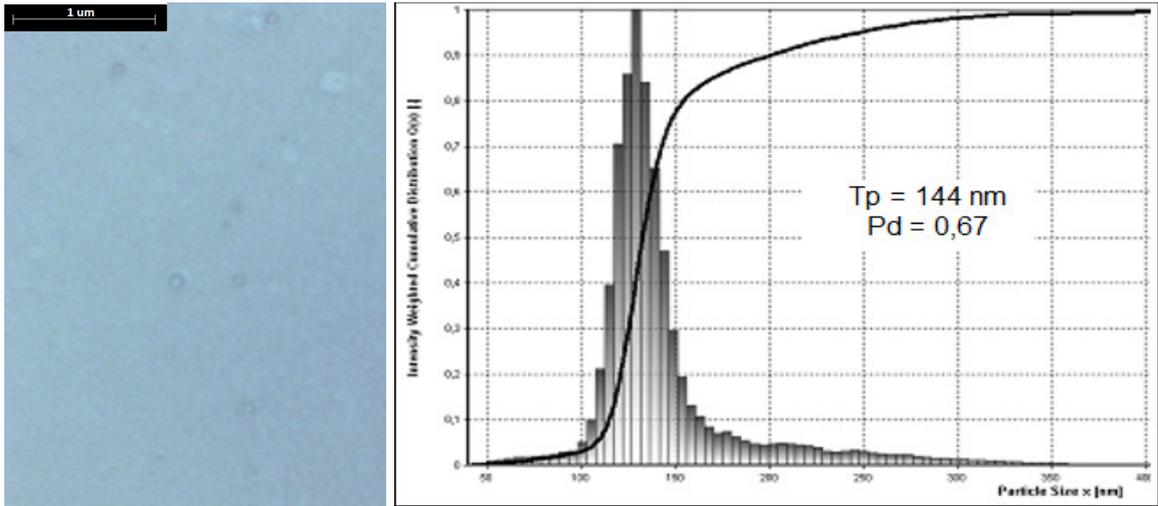
(d) EXP 5.50.2



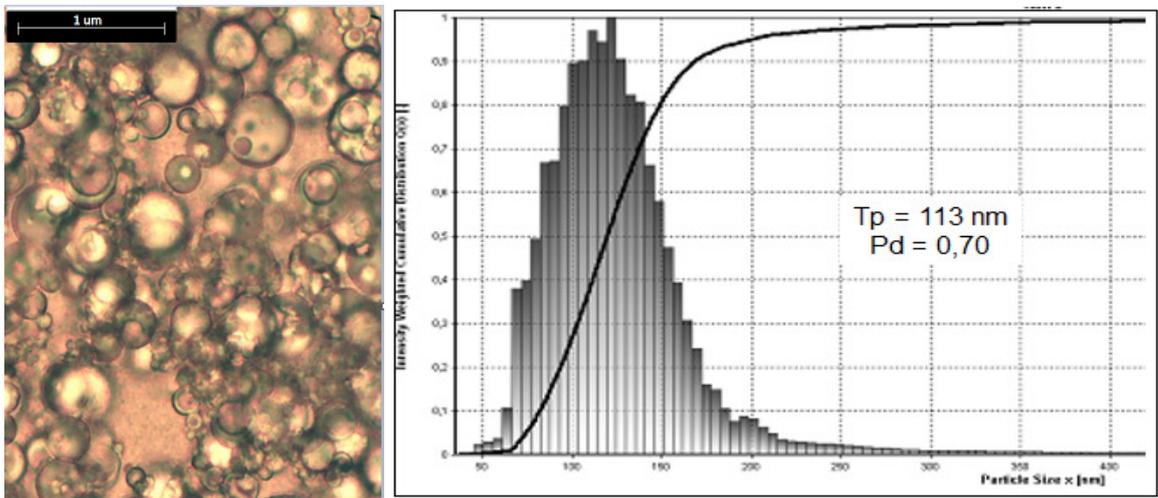
(e) EXP 6,5.50.3



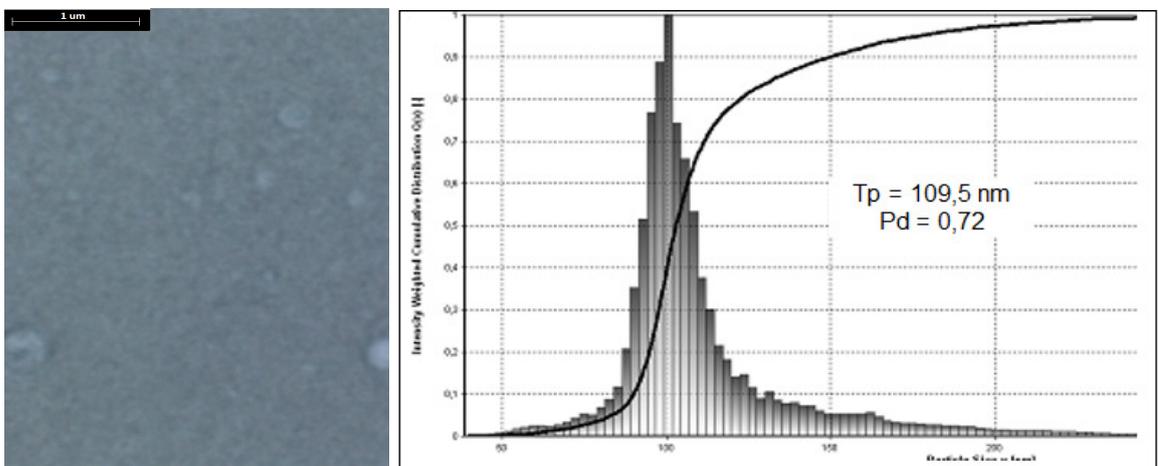
(f) EXP 6,5.80.3



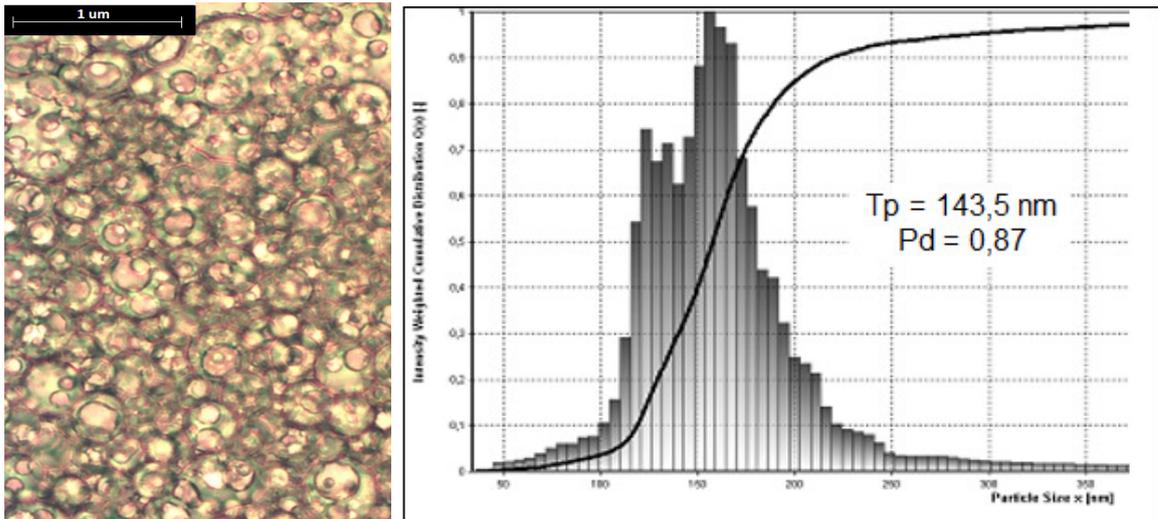
(g) EXP 5.50.4



(h) EXP 5.80.4



(i) EXP 8.80.4



(j) EXP 5.80.2

Figura 5.4. Micrografias e gráfico de distribuição de tamanho de partículas das emulsões.

As micrografias da Figura 5.4. (d), (f) (h) e (j) sugerem uma morfologia similar ao estado intermediário mostrado na Figura 5.3., onde múltiplas emulsões coexistem. Foi realizada tentativa de obter imagens nas etapas intermediárias do emulsão em diferentes frações de água. No entanto, as imagens apresentaram baixa qualidade devido a elevada viscosidade da fase anterior a inversão, especialmente no estágio inicial onde a mistura é praticamente composta ainda por resina. Entende-se que duas hipóteses são possíveis relacionadas ao modo como o mecanismo de inversão está ocorrendo: que nestas emulsões o estado de múltiplas emulsões não tenha sido ultrapassado e que portanto, não tenha ocorrido a inversão. Ou que a inversão ocorreu, porém de modo incompleto, onde as características do estado intermediário foram mantidas pela falta de condições favoráveis à formação de partículas menores e com distribuição homogênea.

Considerando que o teste de solubilidade em água indica a inversão e as características visuais são compatíveis com um sistema adequadamente emulsão (aspecto esbranquiçado, homogêneo, sem separação no mínimo por 24 horas) conclui-se que a segunda hipótese é a correta, ou seja que a inversão de fases ocorreu. Se a inversão não tivesse ocorrido a fase dispersante ainda seria a resina, sendo esperado nesse caso que o sistema se desestabilizasse imediatamente após cessada a agitação, pois emulsões anormais são

termodinamicamente instáveis (energia livre é maior que zero) e somente sob condição dinâmica através da energia mecânica é possível violar temporariamente a morfologia requerida pela natureza do emulsionante [69,76].

Portanto, conclui-se que o sistema polimérico em estudo está invertendo, passando pelo mecanismo intermediário onde ocorre a formação de emulsões múltiplas, partindo da morfologia anormal para normal conforme indicado para a região do diagrama B- para A- da Figura 3.11. Parte dos experimentos teve condições favoráveis para inverter adequadamente e gerar partículas menores, uniformes e com distribuição monomodal, e parte inverteu parcialmente fora das condições ideais.

Nesta análise do mecanismo é importante lembrar que a formação de múltiplas emulsões é o resultado de dois fenômenos opostos: a inclusão da fase óleo (contínua) nas gotas de água sob ação da energia fornecida pela agitação, e a ruptura devido ao empobrecimento do filme oleoso entre as gotas internas e as gotas originais. A formação de emulsões múltiplas ocorre porque a fase aquosa contém emulsionante solubilizado nela. Durante o mecanismo de formação das emulsões múltiplas a incorporação da água vai ocorrendo, a quantidade de colisões entre as moléculas aumenta com o aumento da fração de água, de modo que o resultado final é o aumento do volume interno uma vez que neste estágio a taxa de formação ainda supera a taxa de ruptura [73, 85].

Na medida que o volume crítico (volume de inversão) é alcançado, há a coalescência da fase aquosa inclusa que neste ponto está intimamente em contato e a inversão ocorre (coalescência da fase aquosa englobando a fase óleo) [58]. Os resultados do volume de inversão dos experimentos com inversão parcial (EXP 5.50.2, EXP 5.80.2, EXP 5.80.4 e EXP 6,5.80.3 - experimentos (d), (f) (h) e (j) da Figura 5.4.) mostram que a inversão ocorreu em volume acima de 90%, sendo superior a média dos demais experimentos. O volume de inversão elevado neste caso permite supor que durante o processo de formação das emulsões múltiplas a taxa de formação das inclusões foi superior e a ruptura foi limitada, levando ao aumento da quantidade de gotas múltiplas e seu inchamento.

Isto explica o atraso na inversão, reforçando o indicativo de uma inversão incompleta, resultado predominantemente da redução insuficiente da tensão interfacial. Porém, além das forças interfaciais governadas pelo tipo e concentração de emulsionante, o processo também é afetado pelas propriedades do meio. Neste caso, a fase óleo é uma resina de elevada viscosidade (12.000 mPa.s a 85°C) e a diferença de viscosidade entre as fases também pode reduzir a taxa de escape/ruptura ou coalescência [75,85].

Portanto, os resultados comprovam a existência de uma concentração mínima do emulsionante como fator crítico e característico de cada sistema para garantir a estabilização da fase dispersa. Neste sistema alquídico a concentração de 8% correspondeu a um teor total de emulsionante que reduziu a tensão interfacial a valores suficientes para que o sistema passasse para a etapa intermediária de emulsões múltiplas formando partículas de tamanho suficientemente pequeno e com distribuição homogênea após a inversão, independentemente da combinação de proporção e velocidade de adição de água.

Com a concentração de 6,5% apenas na proporção 50/50 a redução de tensão interfacial foi suficiente para que o estágio intermediário fosse sobrepassado adequadamente, indicando a ação de efeitos combinados, e com 5% de emulsionante entende-se que este sistema via de regra irá inverter parcialmente gerando partículas com tamanho maior e com maior dispersão. Excepcionalmente em função dos fatores combinados a condição da EXP 5.50.4 gerou uma emulsão com tamanho de partícula intermediário e polidispersidade adequada.

Estes resultados concordam com resultados apresentados por Semsarzadeh (2007) onde a concentração de emulsionante sendo inferior ao mínimo, conduziu a um sistema onde o filme absorvido na interface entre as duas fases não foi suficiente para reter as menores partículas com elevada área superficial, sendo os resultados confirmados por imagens de microscopia eletrônica [59]. Suas conclusões são baseadas em estudo conduzido para entender o mecanismo de inversão de uma resina epóxi com emulsionante não iônico, onde somente acima de uma determinada concentração foram obtidas partículas totalmente esféricas.

Abaixo do teor mínimo imagens de microscopia eletrônica mostraram partículas elípticas e arredondadas. Acima do teor mínimo o incremento adicional reduziu o tamanho de partícula e sua distribuição. Estas conclusões concordam com as imagens mostradas na Figura 5.4. onde observa-se partículas grandes e com geometrias diversas observadas nas micrografias dos experimentos com emulsões múltiplas na concentração de 5%. Com o aumento da concentração para 8% há a formação de partículas menores, esféricas e com menor dispersão devido a redução da tensão superficial entre as fases, pela melhor “cobertura” superficial do filme na interface. O efeito da cobertura é proposto na representação mostrada na Figura 5.5.

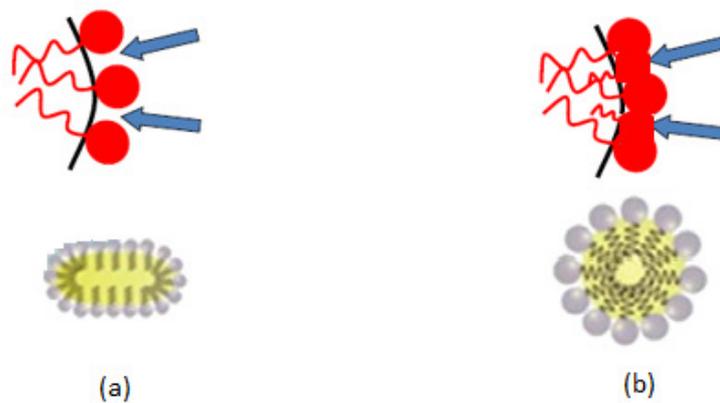


Figura 5.5. Representação esquemática proposta para uma partícula de resina com quantidade insuficiente de emulsificante na superfície (a) e com quantidade adequada (b).

Os resultados também estão de acordo com as imagens obtidas por Jahanzad et al. (2009) em estágio prévio à inversão e com as conclusões apresentadas por Sajadi et al. (2002) [76,85]. A Figura 5.6. comprova que com o aumento do teor de emulsificante e variação de HLB o tamanho das partículas que estão inclusas nas emulsões múltiplas decresce, e que portanto, após a inversão serão liberadas partículas de tamanho médio inferior. Na Figura 5.6. a micrografia (a) mostra imagem das gotas em estágio prévio à inversão, com aspecto similar a inversão parcial encontrada neste estudo (ver Figura 5.4) e a micrografia (c) mostra partículas de menor tamanho inclusas com morfologia uniforme similar as partículas que foram obtidas nos experimentos onde a inversão foi completa.

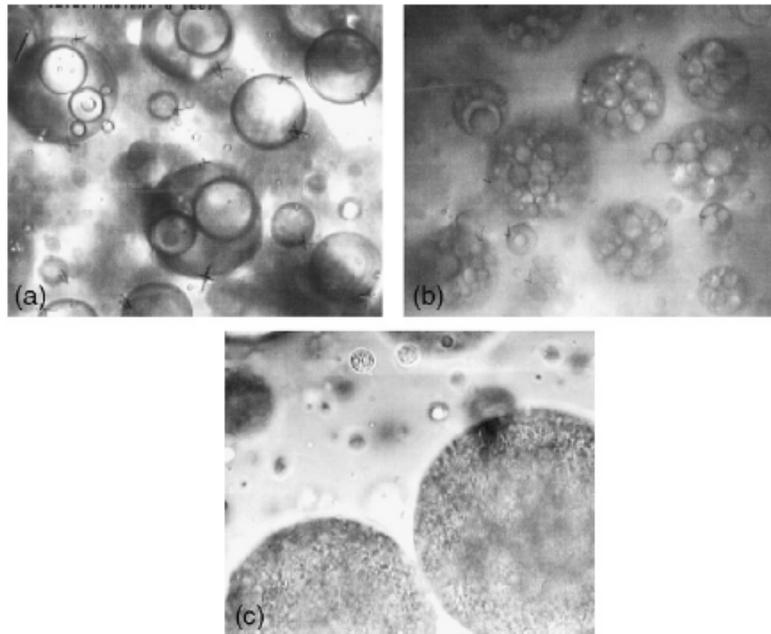


Figura 5.6. Morfologia típica prévia à inversão de emulsões de poli(isobutileno) com (a) 1% de emulsionante e HLB 14,2, (b) 5% e HLB 14,2 e (c) 5% e HLB 11,5.

Fonte: [76].

Em relação ao efeito da variável adição de água sobre o tamanho de partícula, o gráfico de efeitos individuais da Figura 5.2. mostra que houve redução com a variação de 2 para 3 mL/min, não havendo alteração significativa de 3 para 4 mL/min. Na mesma figura, o gráfico de interação indica haver relação entre a velocidade de adição de água e o teor de emulsionante (AC), mostrando que na concentração de 5% a velocidade de adição superior favorece a redução do tamanho de partícula, havendo um efeito inverso e com intensidade menor quando a concentração de emulsionante é 6,5 ou 8%.

Salager (2006) propõe que a velocidade de adição de água influencia o mecanismo de inversão, pois a adição rápida tende a retardá-la com a formação de partículas maiores, enquanto a adição mais lenta, tende a favorecer o mecanismo de formação da fase de emulsões múltiplas onde menores tamanhos de partícula tendem a ser formados, pois as pequenas partículas de óleo já existem nas partículas de água antes da inversão [52], conforme representado na Figura 5.7.

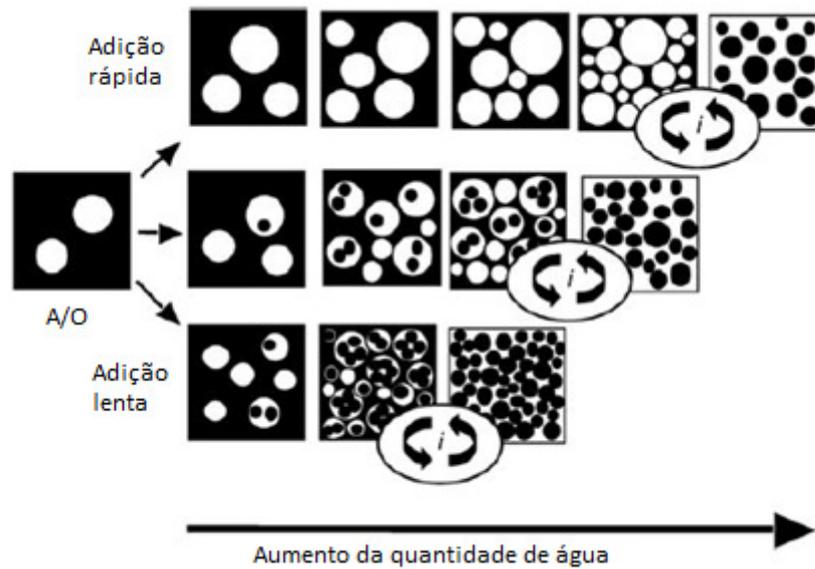


Figura 5.7. Representação do efeito da velocidade de adição de água sobre o processo de inversão catastrófica de uma emulsão com HLD negativo (morfologia anormal para normal).

Fonte: adaptação de [52].

Além disto, sendo a inversão catastrófica um processo rápido no ponto de inversão, não apenas a velocidade na qual a água é adicionada, mas também a energia que está sendo colocada no sistema durante a incorporação da água terão efeito sobre o mecanismo, pois na medida que o número de gotas de água no meio aumenta, a distância entre as mesmas diminui. O processo de coalescência e ruptura é um processo dinâmico até que seja atingida a fração de água que promove o desequilíbrio no sentido da inversão. Este fenômeno explica a correlação entre o mecanismo de atuação do emulsionante que opera através da redução das forças interfaciais com a taxa na qual a fase dispersa está sendo introduzida no meio e a energia mecânica envolvida. A formação de estruturas de morfologia complexa podem ser explicadas também pela ocorrência não de inversões localizadas [71].

A relação da velocidade de incorporação com a quantidade de emulsionante indica que em concentrações maiores a adição lenta resulta em menores tamanhos de partícula porque existem condições favoráveis para que a inversão ocorra, ou seja quantidade suficiente de emulsionante. Já na presença de teores menores o efeito da velocidade seria minimizado, pois a formação de emulsões múltiplas é limitada, sendo portanto menos afetado pela velocidade de adição [60]. Os

resultados do delineamento concordaram parcialmente com as conclusões apresentadas por Salager e acredita-se que o fato da adição de água neste estudo ter sido controlada manualmente e as quantidades serem, em valores absolutos, não muito diferentes entre si, que estes fatores possam ter introduzido variações que dificultam a clara percepção nos resultados. A incorporação de água deve ser de tal forma que mantenha o equilíbrio de ruptura e coalescência das partículas na fase intermediária até a inversão [61] e o processo sendo catastrófico, ou seja, rápido e desordenado, requer controles efetivos para que possa ser visualizado com clareza. Apesar do controle de adição de água manual ser um processo viável, resultados mais precisos podem ser obtidos com dosadores automatizados.

Perazzo et al. (2015) cita em revisão sobre aplicações de processos de inversão catastrófica que a maioria das citações encontradas negligenciam o efeito da velocidade de adição. Também cita trabalhos onde as conclusões sobre os efeitos são divergentes e atribui ao fato de que os resultados são muito dependentes do sistema estudado e das condições de processo aplicadas, nem sempre podendo ser generalizadas [75]. Adicionalmente, é observado que quando o efeito da velocidade é contabilizado, refere-se o efeito isolado apenas, sendo que a avaliação do mecanismo de inversão até o momento permite entender que a quantidade de emulsionante afeta significativamente o processo, sendo lógico o efeito diferenciado de outras variáveis conforme o teor e proporção de emulsionante envolvido.

Outro fator a ser levado em consideração é que a velocidade de agitação durante a incorporação da água (ou em outras palavras a quantidade de energia fornecida ao sistema) foi controlada neste trabalho de modo a não permitir o acúmulo de água nas diferentes velocidades, já que Hartman [32] evidenciou este fator como crítico durante seu estudo de otimizações de condições de processo. Não foram estipulados valores iguais para cada experimento, pois ocorre variação de viscosidade na medida em que a água é adicionada e o perfil de variação é diferente em cada experimento, apesar do comportamento geral ser o mesmo, ou seja, o aumento da viscosidade da emulsão na medida que a água é adicionada devido ao aumento da concentração da fase dispersa [6]. Mais importante do que o valor absoluto de rotações do agitador é que o sistema esteja incorporando

adequadamente o volume de água adicionado. Sendo assim, entende-se que nestes experimentos, o fato de que na concentração de 5% a adição a 4 mL/min de água tenha conduzido a tamanhos de partículas menores do que a 2 mL/min, possa estar associada também a agitação efetiva na incorporação da água ao sistema.

A velocidade de adição de água demonstrou ser o fator de menor influência dentre os estudados e conclui-se que a interligação dos efeitos de velocidade e agitação influenciaram nos resultados obtidos [52].

O gráfico de variáveis individuais da Figura 5.2. mostra que isoladamente a proporção entre os tipos de emulsionante não iônico e iônico afeta o tamanho de partícula, sendo a combinação 80/20 a mais favorável aos menores tamanhos médios, na ordem de 120 nm. A interação entre teor total e proporção (AB) aparece no gráfico da Figura 5.1. como um fator significativo, porém seu efeito não está dentre os principais, concordando com o gráfico de interação, onde apesar da tendência a se cruzarem, as retas são paralelas e apenas com o teor total de emulsionante de 5% observa-se que a proporção foi significativa nos resultados. Os gráficos de interação indicam tamanhos de partícula inferiores a 130 nm utilizando a proporção 80/20 em qualquer concentração de emulsionante, sendo o menor valor obtido com 8%, porém não diferindo significativamente do valor obtido com 6,5%. Com a utilização da proporção 50/50 observa-se que o tamanho de partícula na concentração de 5% fica acima de 160 nm, ou seja, para menores concentrações de emulsionante o efeito da combinação de variáveis é mais visível, sendo possível obter partículas da ordem de 130 nm com teor reduzido de emulsionante na proporção 80/20.

O modo como o tipo de emulsionante atua no mecanismo de estabilização está associado a sua natureza química através do mecanismo de estabilização eletrostática para os emulsionantes iônicos e estérica para os emulsionantes não iônicos. Além destes mecanismos, no processo de inversão de fase a natureza química do emulsionante e o peso molecular também têm influência, o primeiro atuando sobre a hidrofiliicidade (variação do HLB) e o segundo afetando a difusão [40, 56, 74, 86].

O parâmetro HLB determina a aplicação para a qual o emulsificante terá habilidade de atender. Emulsificantes com HLB 8 a 18 (em uma escala de 0 a 20) são normalmente aplicáveis ao emulsionamento O/A e no caso do uso de combinações de emulsificantes a média ponderada determina o valor do HLB da mistura [50]. O conceito de HLB introduzido por Willian Griffin não se aplica a emulsificantes iônicos e apesar de outras escalas de cálculo se aplicarem neste caso, o HLB do emulsificante não iônico deste estudo não é informado no catálogo do fabricante. No entanto, pela sua natureza química iônica com bastante afinidade pela água, sabe-se que em uma comparação com a escala de Griffin terá um HLB no mínimo superior a 13 [79, 87].

Para uma análise de sensibilidade, considerou-se as variações de proporção de emulsificantes e calculou-se o HLB com dois valores diferentes para o emulsificante iônico. Estipulando os valores 15 e 20, são obtidos os resultados mostrados no Quadro 5.1. Estas simulações servem de referencial que permitem concluir que a variação de HLB com a variação de proporção não foram significativas em valores absolutos. A tendência no entanto, de que a proporção 80/20 esteja mostrando mais efetividade na redução do tamanho de partícula, indica que o valor de HLB requerido pela resina deva estar próximo a 17, valor aproximado encontrado para esta proporção em ambas as simulações. A determinação do HLB para a fase óleo de sistemas convencionais é encontrada na literatura, porém não existem valores tabulados para resinas e nestes casos, podem ser realizadas medidas experimentais para sua obtenção ou podem ser utilizados valores referenciais encontrados em outros estudos. Para resinas alquídicas foi encontrado a faixa de HLB 13 a 18 como característica de resinas alquídicas longas em óleo, concordando com a estimativa acima [87].

Quadro 5.1. Experimentos NI/I – cálculo de HLB

| Experimentos NI/I – simulação 1 | Experimentos NI/I – simulação 2 |
|--|--|
| HLB NI = 17 HLB I = 15 | HLB NI = 17 HLB I = 20 |
| HLB mistura 50/50 = $0,5 \cdot 17 + 0,5 \cdot 15 = 16,0$ | HLB mistura 50/50 = $0,5 \cdot 17 + 0,5 \cdot 20 = 18,5$ |
| HLB mistura 80/20 = $0,8 \cdot 17 + 0,2 \cdot 15 = 16,6$ | HLB mistura 80/20 = $0,8 \cdot 17 + 0,2 \cdot 20 = 17,6$ |

O efeito associado a combinações em diferentes teores de emulsificante não iônico e iônico sobre o tamanho de partícula não é óbvio de acordo com Wang et al. (2009) e Lefsaker (2013) [45,88]. Em relação a mobilidade, os autores mencionam o fato dos emulsionantes estarem inicialmente solubilizados na resina e a polaridade existente ser apenas devido aos grupamentos carboxílicos livres ou neutralizados. Neste momento, os emulsionantes aniônicos estarão ligados ao oxigênio das cadeias etoxiladas do emulsificante não iônico além dos grupamentos polares da resina. Na medida em que a água passa a ser adicionada, o emulsificante não iônico irá se movimentar na direção das moléculas de água. Quando o emulsificante etoxilado não iônico está livre do emulsificante aniônico suas moléculas interagem com as moléculas de água (associação entre moléculas de emulsificante) conforme mostrado na Figura 5.8., o que teria efeito sobre a mobilidade.

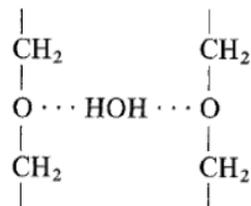


Figura 5.8. Representação sugestiva da associação dos segmentos etoxilados da molécula de emulsificante não iônico com a água.

O mesmo autor em seus estudos demonstra que apenas com a utilização de emulsificante iônico o processo de inversão não ocorre [45], evidenciando a dependência dos resultados com o tipo de sistema envolvido. Pode-se dizer, de um modo geral, que o uso combinado dos mecanismos traz efeitos benéficos principalmente sobre a estabilização [27,38,50], enquanto na inversão o efeito está associado a variação de HLB e mobilidade dos emulsionantes.

5.1.2. Estabilidade natural e acelerada

Os resultados de estabilidade natural após 6 meses são apresentados na Tabela 5.1. e os valores medidos a cada semana para avaliar comparativamente a velocidade de sedimentação entre os experimentos são mostrados na Figura 5.9.

Os resultados mostram que há cinco combinações onde o sistema é estável, ou seja, não houve separação no período medido (EXP 8.50.2, EXP 8.80.2, EXP 8.50.4, EXP. 6,5.50.3, EXP 8.80.4), duas combinações de média estabilidade com separação de 5% (EXP 5.50.2 e EXP 5.50.4) e há três combinações de variáveis que conduzem a sistemas menos estáveis com separação superior a 10% (EXP 5.80.4, EXP 5.80.2 e EXP 6,5.80.3).

Observa-se que somente com teor total de emulsificante acima de 6,5% foi possível obter experimentos sem nenhuma separação. Portanto, também nesta propriedade os resultados indicam que o teor de emulsificante é o fator predominante na concentração de 8% e a combinação de fatores têm maior efeito na faixa de concentração de emulsificante intermediária.

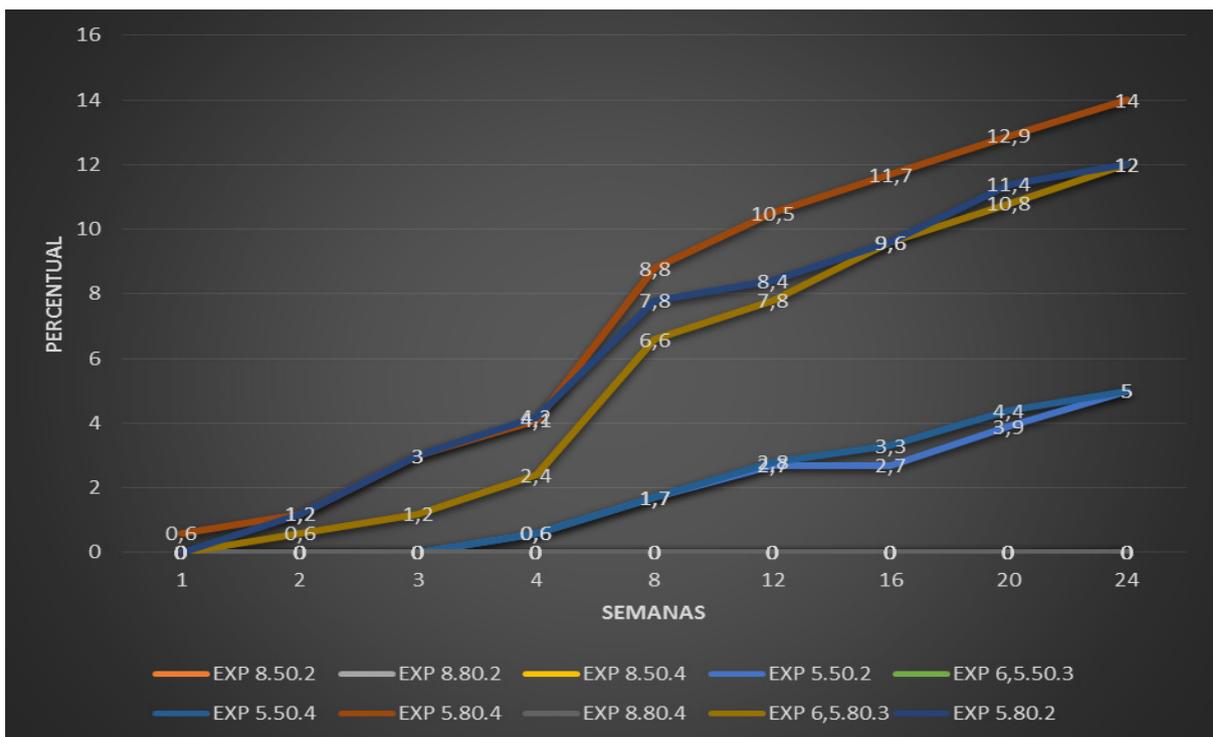


Figura 5.9. Separação de fases percentual no período de 24 semanas (6 meses).

De acordo com as variáveis apontadas como significativas que são mostradas na Figura 5.10., as variáveis predominantes que afetam a estabilidade natural são o teor de emulsificante (A) e a proporção entre os emulsificantes não iônico e iônico (B) e o efeito da interação entre estes fatores (AB).

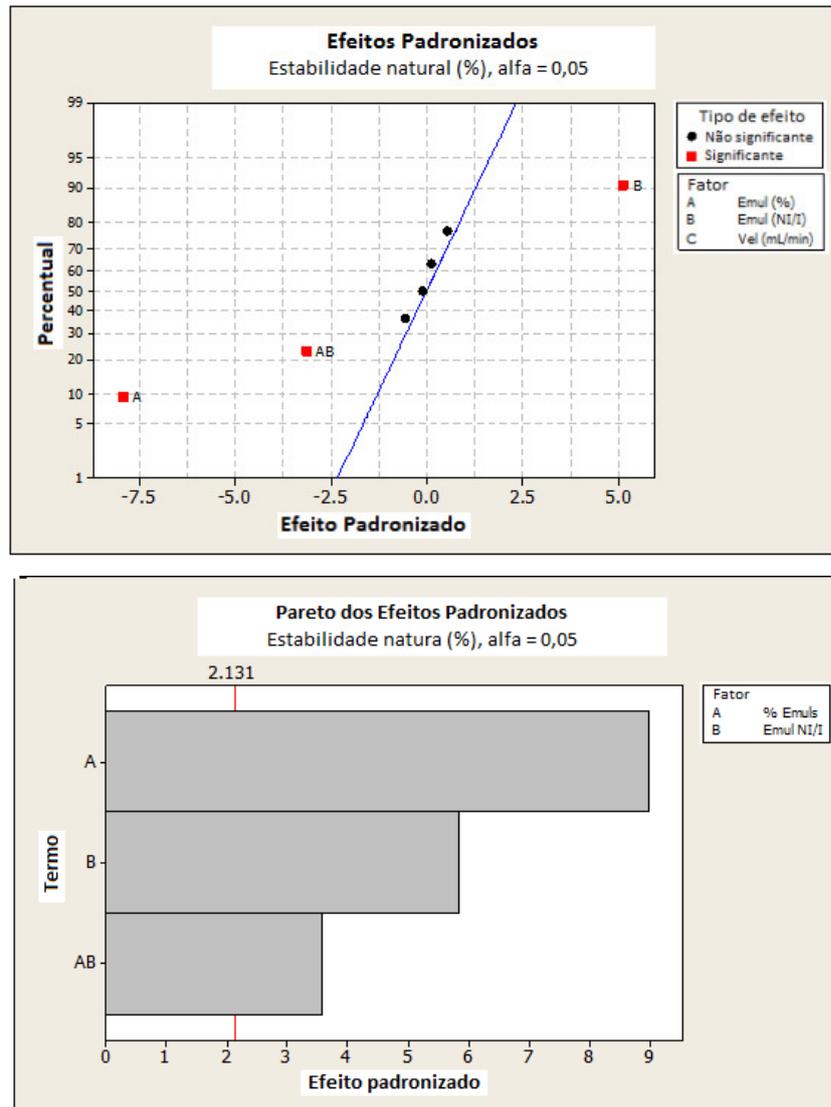


Figura 5.10. Relação de efeitos para o fator de resposta estabilidade natural.

No gráfico de efeitos individuais da Figura 5.11. é mostrada a magnitude dos efeitos isolados sobre a estabilidade. O incremento no percentual de emulsionante de 5 para 8% reduz significativamente a separação de modo linear, atingindo o valor mínimo (0 mm, ou seja, sem separação) com o teor total de 8%. A proporção entre os tipos não iônico e iônico indica que com 50/50 são obtidos os menores percentuais de separação. A velocidade de adição de água pouco afeta esta variável de resposta, motivo pelo qual não apresentou relevância de acordo os gráficos da Figura 5.10.

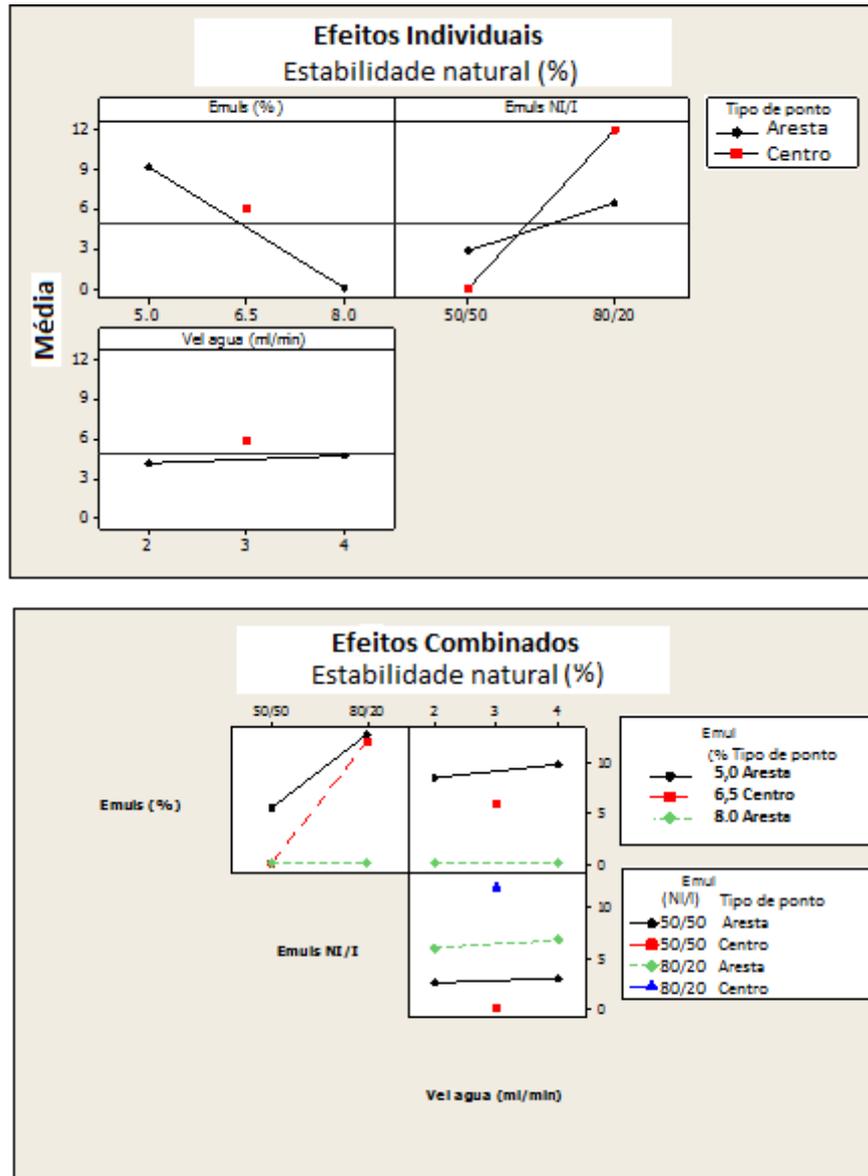


Figura 5.11. Efeitos das variáveis teor de emulsionante (A), proporção entre emulsionantes NI/I (B) e velocidade de adição de água (C) sobre a estabilidade natural.

O gráfico de efeitos combinados da Figura 5.11. mostra que existe interação apenas entre teor de emulsionante (A) e proporção (B), pois é o único conjunto de variáveis que apresenta as retas com alguma inclinação. Neste caso os resultados mostram que com 8% qualquer combinação do estudo não apresentou separação de fases, indicando uma boa estabilidade e concordando com a indicação do predomínio do efeito deste fator. Para o teor intermediário a combinação 50/50 é a única que mantém as emulsões sem separação e para o teor de 5% observa-se que 50/50 conduz a menos separação do que com 80/20. Ou seja, na medida que a quantidade de emulsionante total é reduzida, a proporção 50/50 de não iônico e

iônico é a que dá mais estabilidade aos sistemas, apesar de que 5% de emulsionante total não tenha sido suficiente para evitar a separação de fases ao longo do tempo.

A medida de estabilidade também foi determinada pelo método acelerado através do analisador de dispersões LUMiSizer que teve por finalidade empregar um método analítico para avaliar esta propriedade comparando os resultados com o método tradicional de medida de separação. Os resultados de estabilidade acelerada expressos em semanas são mostrados na Tabela 5.1. e os resultados da análise de significância e magnitude dos efeitos são mostrados nas Figuras 5.12 e 5.13.

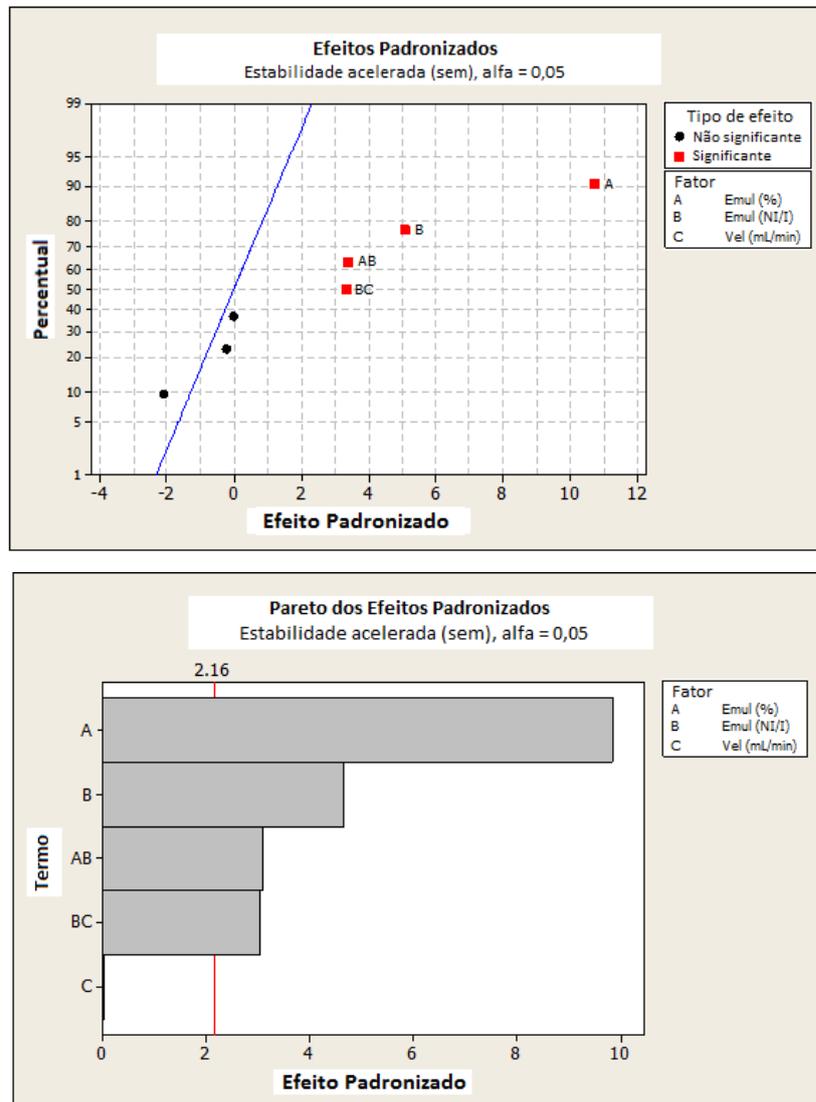


Figura 5.12. Relação de efeitos para o fator de resposta estabilidade acelerada.

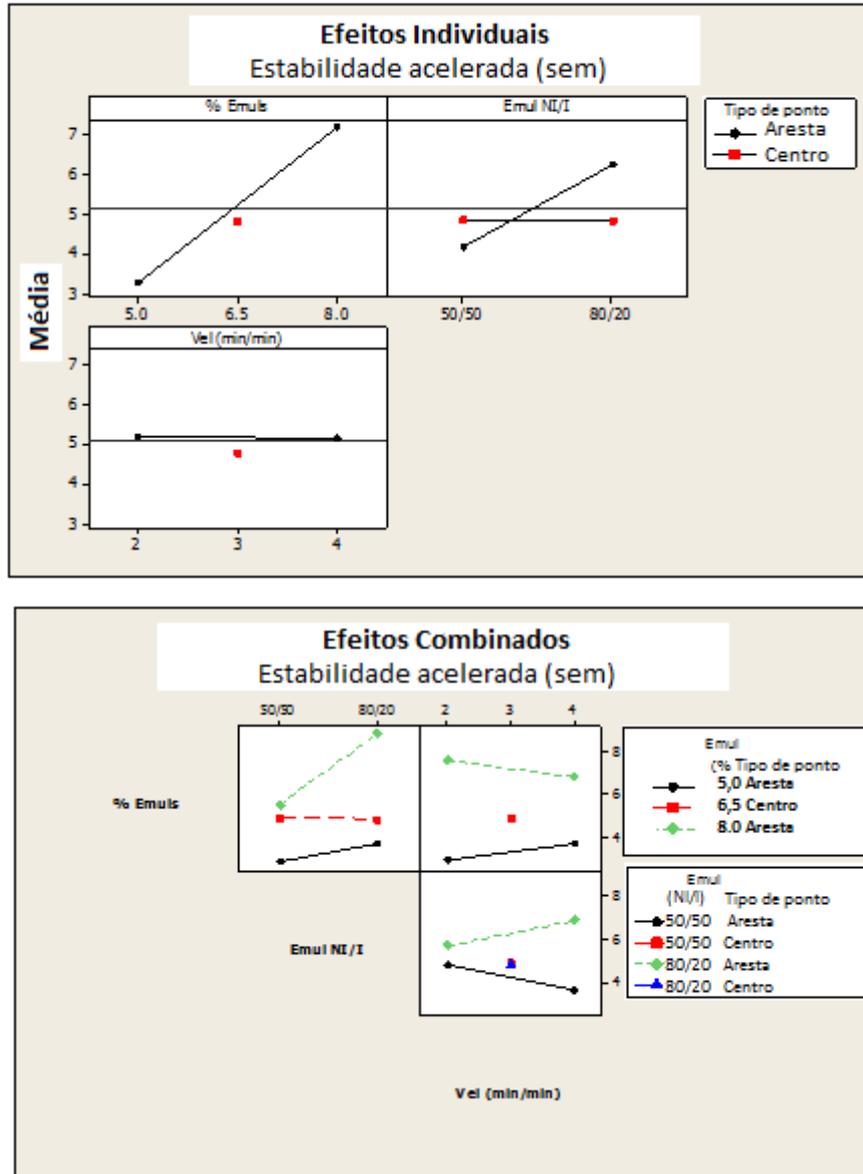


Figura 5.13. Efeitos das variáveis teor de emulsionante (A), proporção entre emulsionantes NI/I (B) e velocidade de adição de água (C) sobre a estabilidade acelerada.

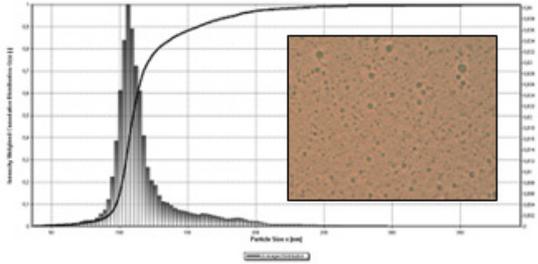
Os resultados de estabilidade acelerada concordam com o natural quanto as variáveis teor (A) e proporção entre tipo de emulsionante (B) e sua interação (AB) serem os fatores mais significativos. Apresenta adicionalmente uma interação entre a proporção e a velocidade de adição de água (BC). Observa-se que com 8 % são obtidos os maiores valores de estabilidade na proporção 80/20 e valores intermediários na condição 50/50 e com 6,5 % em qualquer proporção. Os menores valores de estabilidade são com a concentração de 5%.

Portanto, os resultados de ambos os métodos concordam e mostram que a combinação que favorece a estabilidade é a concentração de 8% na proporção 80/20. Porém, divergem na concentração de 5% onde a estabilidade natural indica melhores resultados na proporção 50/50 e a acelerada na proporção 80/20.

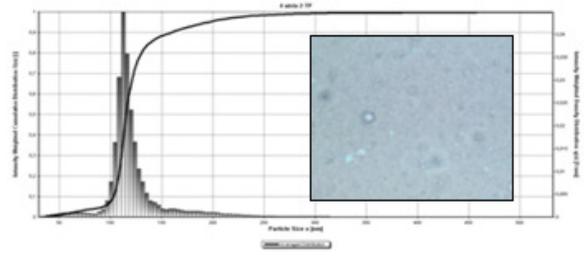
Considerando que a estabilidade é a propriedade física mais importante em uma emulsão [80], os tamanhos de partículas foram medidos novamente após um ano. Também foram realizadas imagens para avaliar as mudanças morfológicas após este período, já que a estabilidade quando avaliada pela separação é uma medida indireta dos fenômenos físicos associados. As conclusões quanto a estabilidade levando em consideração os critérios morfologia, variação de tamanho de partícula e separação de fases são apresentadas no Quadro 5.2. e os resultados comparativos de morfologia, tamanho de partícula e polidispersidade são apresentados na Figura 5.14.

Quadro 5.2. Avaliação da estabilidade das emulsões.

| Experimento | Morfologia | Tamanho de partícula | Separação de fases | Estabilidade |
|--------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------|---------------------|
| EXP 8.50.2 | Sem alteração Significativa | Sem alteração significativa | Sem separação | Estável |
| EXP 8.80.2 | Sem alteração Significativa | Sem alteração significativa | Sem separação | Estável |
| EXP 8.50.4 | Sem alteração Significativa | Sem alteração significativa | Sem separação | Estável |
| EXP 5.50.2 | Ocorreu aglomeração | Aumento significativo | Separação | Não estável |
| EXP 6,5.50.3 | Sem alteração significativa | Pequeno aumento | Sem separação | Estável |
| EXP 6,5.80.3 | Ocorreu Aglomeração | Pequeno aumento | Separação | Não estável |
| EXP 5.50.4 | Alteração | Aumento significativo | Separação | Não estável |
| EXP 5.80.4 | Sem alteração significativa | Sem alteração significativa | Separação | Não estável |
| EXP 8.80.4 | Sem alteração significativa | Pequeno aumento | Sem separação | Estável |
| EXP. 5.80.2 | Sem alteração significativa | Sem alteração significativa | Separação | Não estável |

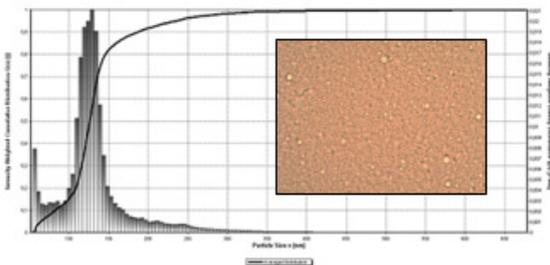


$Tp_{inicial} = 113 \text{ nm}$, $Pd_{inicial} = 0,54$

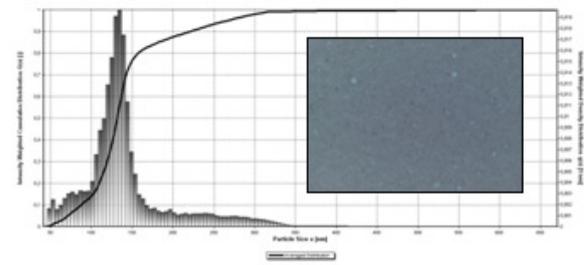


$Tp_{1 \text{ ano}} = 116 \text{ nm}$, $Pd_{1 \text{ ano}} = 0,49$

(a) EXP 8.50.2

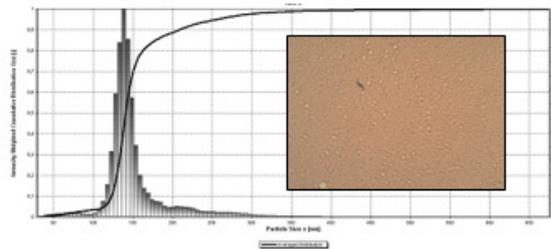


$Tp_{inicial} = 119 \text{ nm}$, $Pd_{inicial} = 0,83$

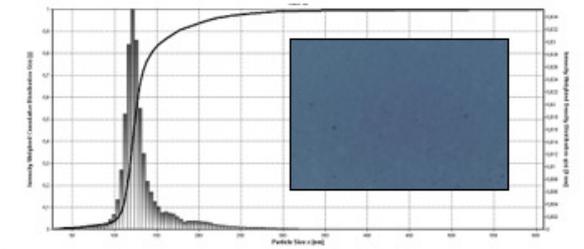


$Tp_{1 \text{ ano}} = 125 \text{ nm}$, $Pd_{1 \text{ ano}} = 1,02$

(b) EXP 8.80.2

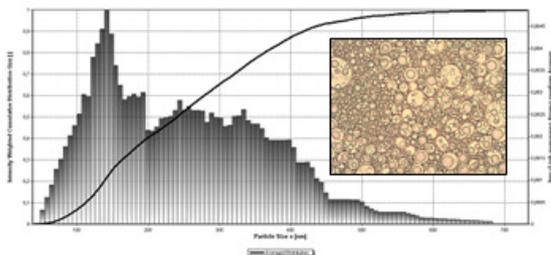


$Tp_{inicial} = 142 \text{ nm}$, $Pd_{inicial} = 0,61$

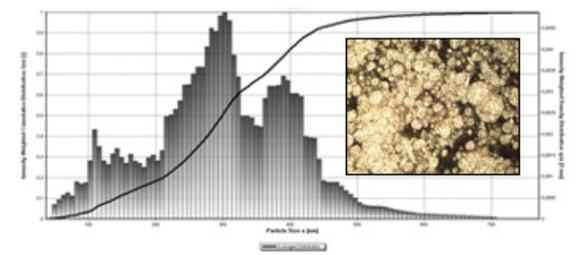


$Tp_{1 \text{ ano}} = 152 \text{ nm}$, $Pd_{1 \text{ ano}} = 0,52$

(c) EXP 8.50.4

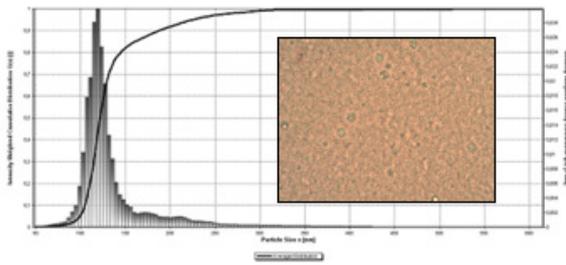


$Tp_{inicial} = 195 \text{ nm}$, $Pd = 1,27$

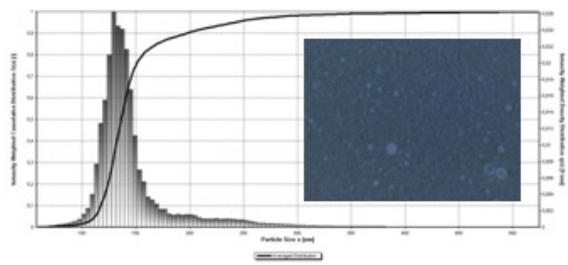


$Tp_{1 \text{ ano}} = 243 \text{ nm}$, $Pd_{1 \text{ ano}} = 0,97$

(d) EXP 5.50.2

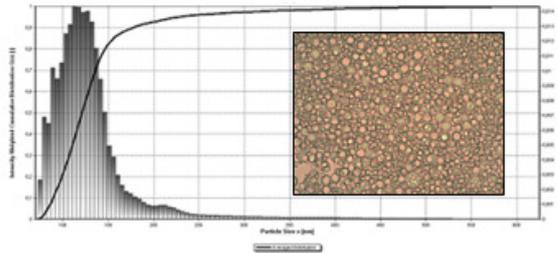


$Tp_{inicial} = 126 \text{ nm}$, $Pd_{inicial} = 0,68$

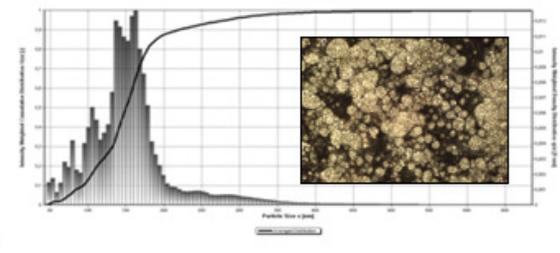


$Tp_{1 \text{ ano}} = 140 \text{ nm}$, $Pd_{1 \text{ ano}} = 0,59$

(e) EXP 6,5.50.3

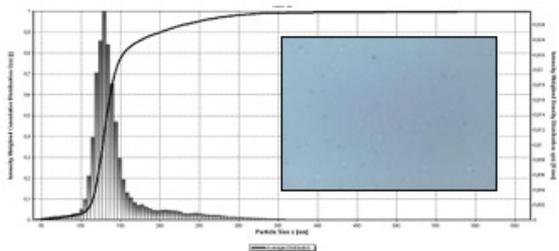


$Tp_{inicial} = 120 \text{ nm}$, $Pd_{inicial} = 0,72$

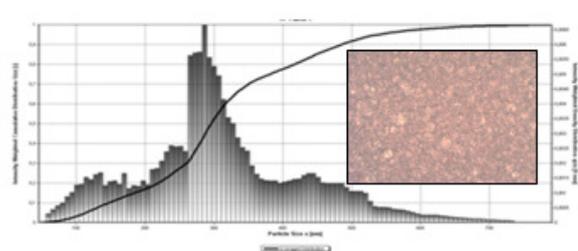


$Tp_{1 \text{ ano}} = 136 \text{ nm}$, $Pd_{1 \text{ ano}} = 0,84$

(f) EXP 6,5.80.3

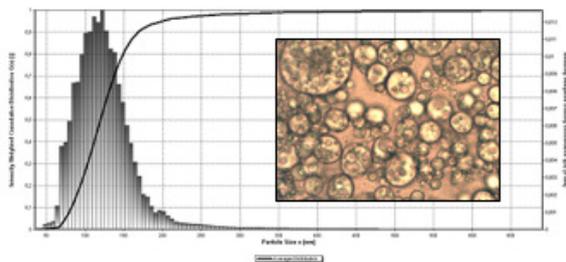


$Tp_{inicial} = 136 \text{ nm}$, $Pd_{inicial} = 0,65$

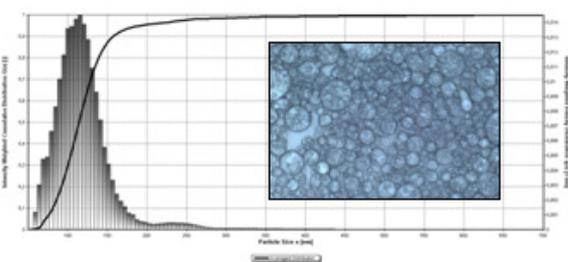


$Tp_{1 \text{ ano}} = 254 \text{ nm}$, $Pd_{1 \text{ ano}} = 1,14$

(g) EXP 5.50.4

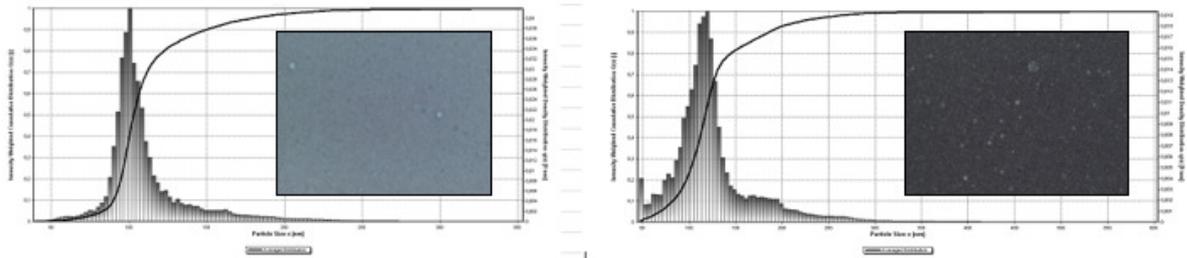


$Tp_{inicial} = 120 \text{ nm}$, $Pd_{inicial} = 0,72$



$Tp_{1 \text{ ano}} = 114 \text{ nm}$, $Pd_{1 \text{ ano}} = 0,66$

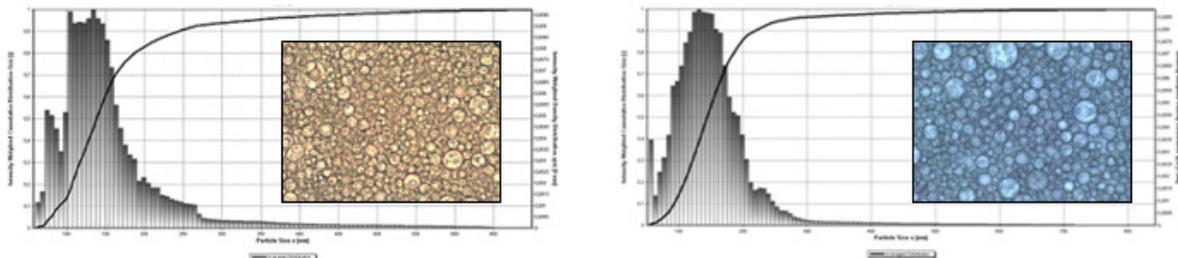
(h) EXP 5.80.4



$Tp_{\text{inicial}} = 103 \text{ nm}$, $Pd_{\text{inicial}} = 0,58$

$Tp_{1 \text{ ano}} = 117 \text{ nm}$, $Pd_{1 \text{ ano}} = 0,88$

(i) EXP 8.80.4



$Tp_{\text{inicial}} = 135 \text{ nm}$, $Pd_{\text{inicial}} = 1,11$

$Tp_{1 \text{ ano}} = 135 \text{ nm}$, $Pd_{1 \text{ ano}} = 0,88$

(j) EXP 5.80.2

Figura 5.14. Resultados de tamanho de partícula, polidispersidade e micrografia das emulsões após a preparação e após um ano.

De acordo com o mecanismo de atuação combinado dos emulsionantes, sabe-se que os não iônicos recobrem as partículas ancorando a porção hidrofóbica enquanto a porção hidrofílica se solvata promovendo a compatibilização com o meio hidrofílico [4]. Já os emulsionantes iônicos se dissociam com meio aquoso comportando-se como eletrólitos [22]. O resultado combinado é o mecanismo de repulsão eletrostática mostrado na Figura 5.15.

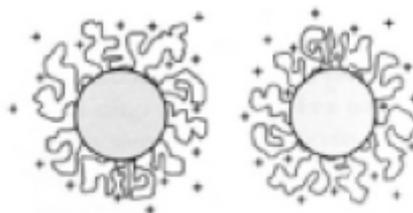


Figura 5.15. Representação do mecanismo de estabilização por repulsão eletrostática.

Fonte: adaptação de [32].

Tadros (2008) afirma que um fator chave que favorece a estabilidade coloidal da emulsão é o tamanho de partícula suficientemente pequeno [39]. Östeberg et al. (1995) demonstrou que para a obtenção de tamanhos de partícula adequados para a estabilidade das emulsões a redução da tensão superficial resultante da ação do emulsionante não é suficiente, sendo que fatores difusivos e de mobilidade estão associados, uma vez que durante a formação da partícula no processo de inversão ocorre a formação e ruptura de novas interfaces e a escala de tempo envolvida na difusão é diretamente relacionada a concentração de emulsionante no meio [10].

Portanto, o duplo papel exercido pelo emulsionante, ou seja, a influência sobre o tamanho de partícula e sobre o balanço de forças envolvidos nos mecanismos de estabilização, explica a inter-relação entre a quantidade e proporção entre os tipos empregados e a complexidade na interpretação dos fenômenos.

Os experimentos EXP 5.50.2, EXP 5.50.4 e EXP 6,5.80.3 conforme mostrado na Figura 5.14., apresentaram aumento de tamanho de partícula médio ao longo de um ano. A agregação das partículas ocorre ao longo do tempo indicando um sistema onde as forças atrativas superaram as forças repulsivas eletroestéreas que deveriam manter o sistema estável, confirmado macroscopicamente pela separação de fases.

Nestes experimentos a inversão ocorreu com quantidade insuficiente de emulsionante demonstrado na imagem pela presença de emulsões múltiplas, o que acaba também afetando a estabilidade. Com a concentração total de 5% na proporção 80/20, ou seja, maior quantidade de emulsionante não iônico, as micrografias dos experimentos EXP 5.80.2 e 5.80.4 indicam emulsões que também não tiveram a inversão adequada devido a presença de emulsões múltiplas. Porém, após um ano, não houve alteração significativa no tamanho de partícula médio, confirmado pelas imagens que indicam que a morfologia das emulsões não se alteraram, apesar da separação de fases também ter ocorrido. As micrografias sugerem, portanto, que a proporção 80/20 foi a mais favorável em concentrações baixas de emulsionante, indicando maior concordância com os resultados de estabilidade acelerada, apesar desta condição de emulsão não ter se mostrado a ideal.

Tadros (2008) em um de seus trabalhos menciona que a força de repulsão mais efetiva é a gerada pela presença de emulsionantes não iônicos [42]. Shah e Padave (2015) mencionam que forças de dupla camada gerada pela carga de emulsionantes aniônicos são mais efetivas do que as forças estéricas [18]. Resultados de Lefsaker (2013) mostram não haver inversão somente com o uso de emulsionante iônico [45]. De acordo com Verkholtantse (1997), a combinação de emulsionantes não iônicos e iônicos é amplamente usada em polímeros devido ao fato de que a combinação dos mecanismos de estabilização eletrostática e estérica proporcionam emulsões com mais estabilidade [37]. Makarewicz (1996) em seus estudos demonstra que um efeito sinérgico ocorre com a combinação de emulsionantes que consiste na formação de micelas comuns e associações [21]. No caso de um emulsionante etoxilado, por exemplo, são sugeridas interações eletrostáticas entre a cadeia apolar do poli(oxietileno) e os grupos apolares dos emulsionantes iônicos [22]. Östberg e Bengenstahl (1994) adicionalmente apontam que emulsionantes não iônicos necessitam de um grau de empacotamento mínimo para serem efetivos, ao contrário dos iônicos [38], o que concorda com a proposta da Figura 5.5. sobre a necessidade de uma camada mínima adsorvida recobrando a gota.

A diferença de resultados entre as metodologias de estabilidade natural e acelerada pode também estar associada ao efeito interativo da velocidade de adição de água com a proporção entre os emulsionantes. O método de estabilidade natural não indica haver interação e o método de estabilidade acelerada aponta uma correlação, ainda que fraca. A adição de água na taxa de 2 mL/min e 3 mL/min indica efeitos similares sobre a estabilidade acelerada em ambas as proporções de emulsionante, enquanto que na velocidade de 4 mL/min a estabilidade é a menor entre todas as condições na proporção 50/50 e a melhor condição é obtida na proporção 80/20. Este efeito provavelmente esteja associado ao fato de que ao aumentar a quantidade de água introduzida no sistema haja maior quantidade de emulsionante não iônico para a mesma quantidade de água, resultando em melhor capacidade de estabilização pela interação com a porção hidrofílica.

Portanto, conclui-se que apesar dos efeitos dos emulsionantes e seus mecanismos de atuação em relação a estabilidade encontrarem bom embasamento

teórico na literatura e terem sido alvo de avaliação em diversos sistemas, que o desempenho está bastante associado com as variáveis envolvidas em cada sistema em específico.

5.1.3. Volume de inversão

Conforme os resultados de volume de inversão (percentual de água) apresentados na Tabela 5.1. o valor mínimo obtido foi de 74%, indicando um sistema onde tipicamente elevado volume de água é necessário para a ruptura das gotas. Pela tabela, evidencia-se a tendência da redução do volume de inversão com o aumento da concentração do teor total de emulsionante, o que é explicado basicamente pela redução da tensão interfacial entre as fases.

A avaliação da significância das variáveis sobre o volume de inversão e as interações são apresentados nos gráficos da Figura 5.16. O fator de maior significância de acordo com os gráficos é o teor total de emulsionante (A), havendo apenas uma interação fraca entre a proporção e a velocidade de adição de água (BC) .

Os resultados indicam que a inversão depende do emulsificante, da fase óleo e da velocidade de adição, concordando com as conclusões de Sajjadi et al. (2002) a respeito das variáveis que influenciam o ponto de inversão [85]. O cálculo teórico para partículas perfeitamente esféricas indica que o empacotamento máximo possível ocorreria com 74% de volume. Considerando partículas não perfeitamente esféricas, as gotas iniciam o contato a volumes estimados entre 60 e 65%.

Portanto, apesar do mapa de formulação-composição da Figura 3.11. indicar que em sistemas genéricos a faixa típica de inversão seria em torno de 30%, a inversão pode ocorrer em amplas faixas de frações volumétricas que são dependentes das características das fases envolvidas [65,83].

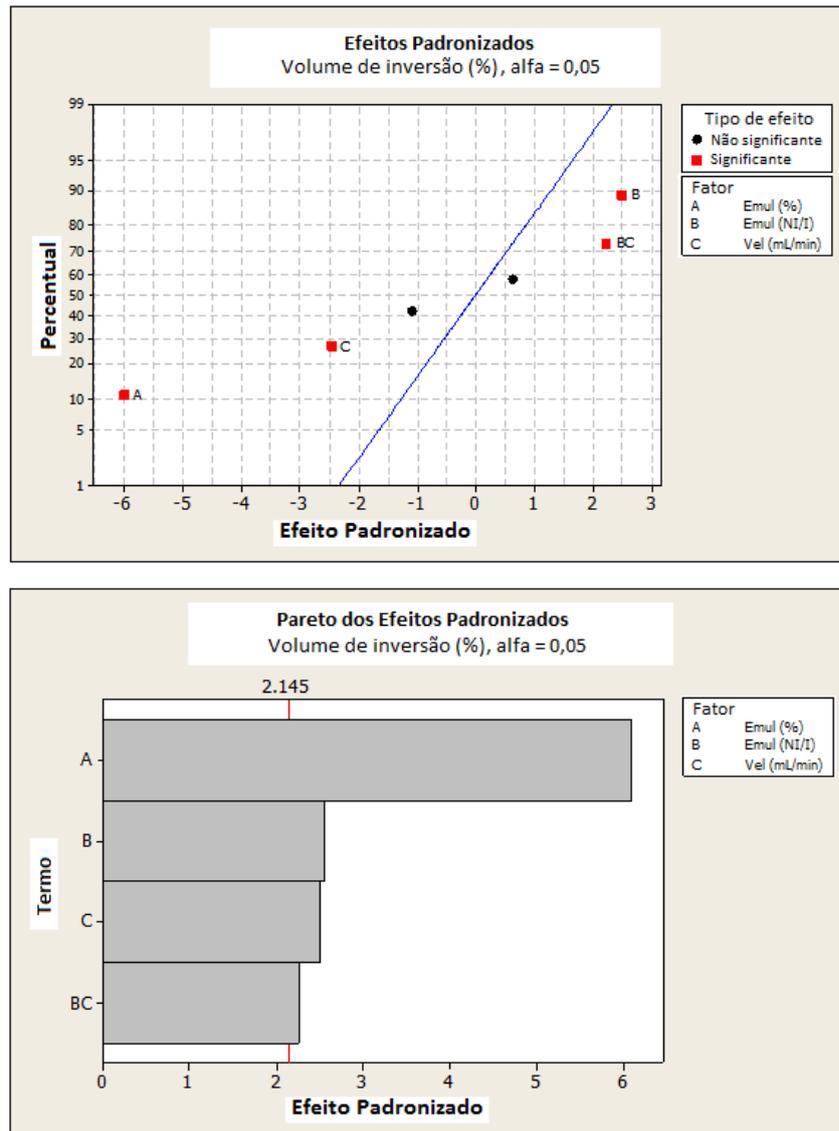


Figura 5.16. Relação de efeitos para o fator de resposta volume de inversão.

Como regra geral, na inversão de uma morfologia anormal para normal qualquer variável que favoreça o desenvolvimento ou persistência de uma resistência espacial ou heterogeneidade temporal na proporção água-óleo tende a inibir a formação de emulsões múltiplas, causando um atraso na inversão, pois será requerida maior quantidade de água na fase interna para que ela ocorra [11]. A inclusão possui um papel importante neste processo e o fato de grande quantidade de água ser aceita pelo sistema antes da inversão indica que as gotas possuem elevada estabilidade. O fato da fase óleo ser uma resina de elevada viscosidade certamente é um dos fatores que contribui para esta variável. Para resinas alquídicas foi encontrado que a faixa de inversão típica é entre 60 e 70% [18].

Na Figura 5.17. o teor de emulsionante total (A) indica redução linear no volume de água requerido para a inversão na medida que o teor é aumentado de 5 a 8%, reduzindo de 90% para abaixo de 80%. Este resultado é coerente com a redução de tensão superficial proporcionada pelo aumento na concentração que favorece uma menor resistência a liberação das gotículas de óleo inclusas no estágio intermediário.

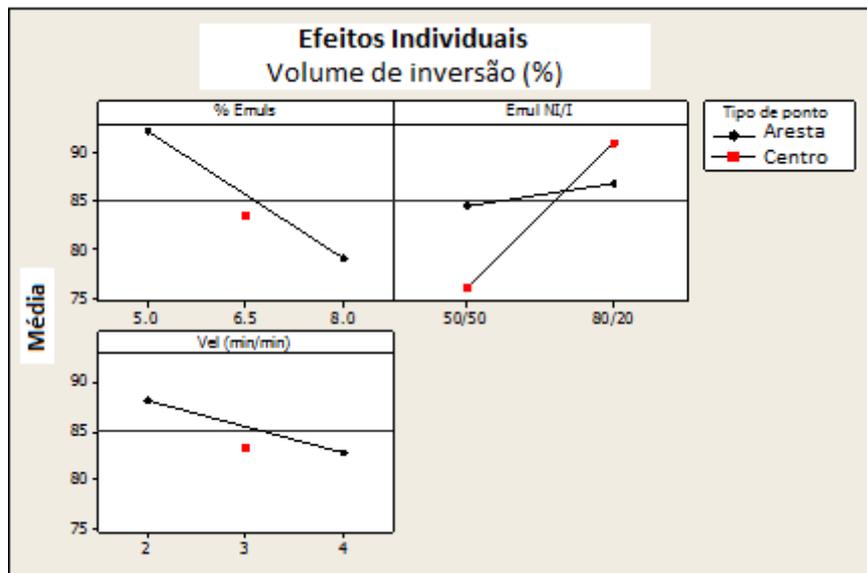
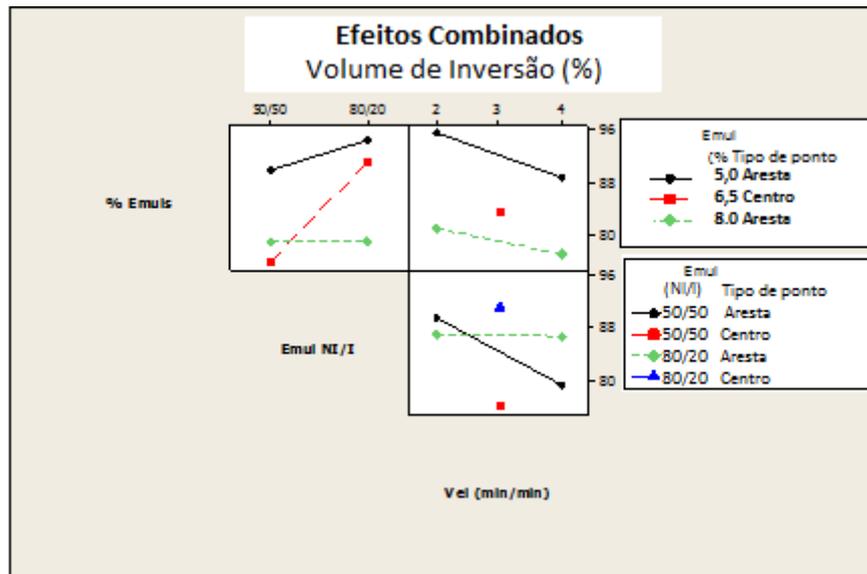


Figura 5.17. Efeitos das variáveis teor de emulsionante (A), proporção entre emulsionantes NI/I (B) e velocidade de adição de água (C) sobre o volume de inversão.

O efeito da taxa de adição de água (C) é também no sentido de favorecer a inversão a menores concentrações de água, conforme mostrado no gráfico de interação individual. A redução foi linear com o aumento da velocidade de 2 mL/min para 4 mL/min, apesar do efeito ser menor se considerado o valor absoluto quando comparado ao efeito do teor de emulsionante.

Ambos os resultados acabam associados ao mesmo fenômeno, ou seja, a adição de água representa o aumento do número de gotículas do meio, que na medida que o volume de água aumenta tendem a se aproximar [52]. Em uma emulsão anormal, o filme fino entre gotas próximas tende a se romper quando atingido o empacotamento crítico, havendo a coalescência das gotas que levarão a formação da fase contínua da emulsão invertida.

Portanto, o processo dinâmico de ruptura e coalescência no ponto de inversão vai ser afetado pela facilidade do sistema em ultrapassar esta etapa, o que explica a influência da viscosidade da fase óleo, teor de emulsionante e taxa de adição de água. O efeito do teor de emulsionante é o mais crítico [58], pois a estabilização e o crescimento de gotas múltiplas contra o evento contrário de escape, depende da capacidade do emulsionante estabilizar as gotículas primárias da emulsão múltipla.

O efeito da proporção entre emulsionante iônico e não iônico (B) é significativo de acordo com a análise de dados, mas assim como a velocidade (C) e o efeito interativo entre estas variáveis (BC), estão no limite da significância estatística de acordo com o gráfico de Pareto. Entende-se que por este motivo não se tenha identificado na literatura explicação mais detalhada para estes efeitos na inversão. No gráfico de efeitos individuais da Figura 5.17. o efeito da proporção 80/20 em comparação a 50/50 é mais evidente nos pontos centrais, porém avaliando a sistema do ponto de vista físico-químico não há uma explicação para tal comportamento. Da mesma forma, conclui-se que a interação entre a proporção e a taxa de adição no gráfico de interação não é clara e que apesar de ser correto o fato de que estas variáveis tenham alguma influência, são efeitos menores e que podem não ter sido efetivamente capturados na modelagem estatística.

5.2. Emulsões preparadas com emulsionante biodegradável

A primeira tentativa de emulsão empregando emulsionante polissacarídeo foi na forma de pó finamente dividido na concentração de 1%, que apesar da aparente incorporação a massa de resina pelo efeito da temperatura e agitação, não conduziu à inversão. Observou-se pelo teste de solubilidade realizado durante a incorporação da água que em nenhum momento a alíquota de resina retirada se solubilizou em água e ao final do processo, ocorreu a imediata separação de fases. A micrografia da Figura 5.18. mostra o sistema e comprova que não houve o emulsão.

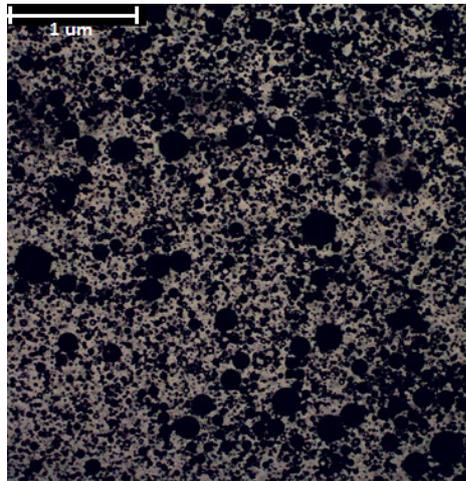


Figura 5.18. Micrografia do experimento empregando emulsionante polissacarídeo sólido.

Nova tentativa de incorporação foi realizada tomando por base os processos de polimerização de látex, para o qual foram encontradas referências do emprego de polissacarídeo [12,13]. Nestes processos, a incorporação do emulsionante se dá pela solubilização do mesmo na fase aquosa, ao contrário do processo padrão de inversão, onde o emulsionante é incorporado a resina. Novamente os resultados demonstraram que a inversão não ocorreu. Adicionalmente, o fato do emulsionante estar incorporado na fase aquosa faz com que a concentração inicial de emulsionante na resina seja inferior ao total, aumentando na medida que a água é adicionada. O teor de 1% foi o referencial de partida [39], porém os mesmos resultados foram obtidos aumentando a concentração para 4%.

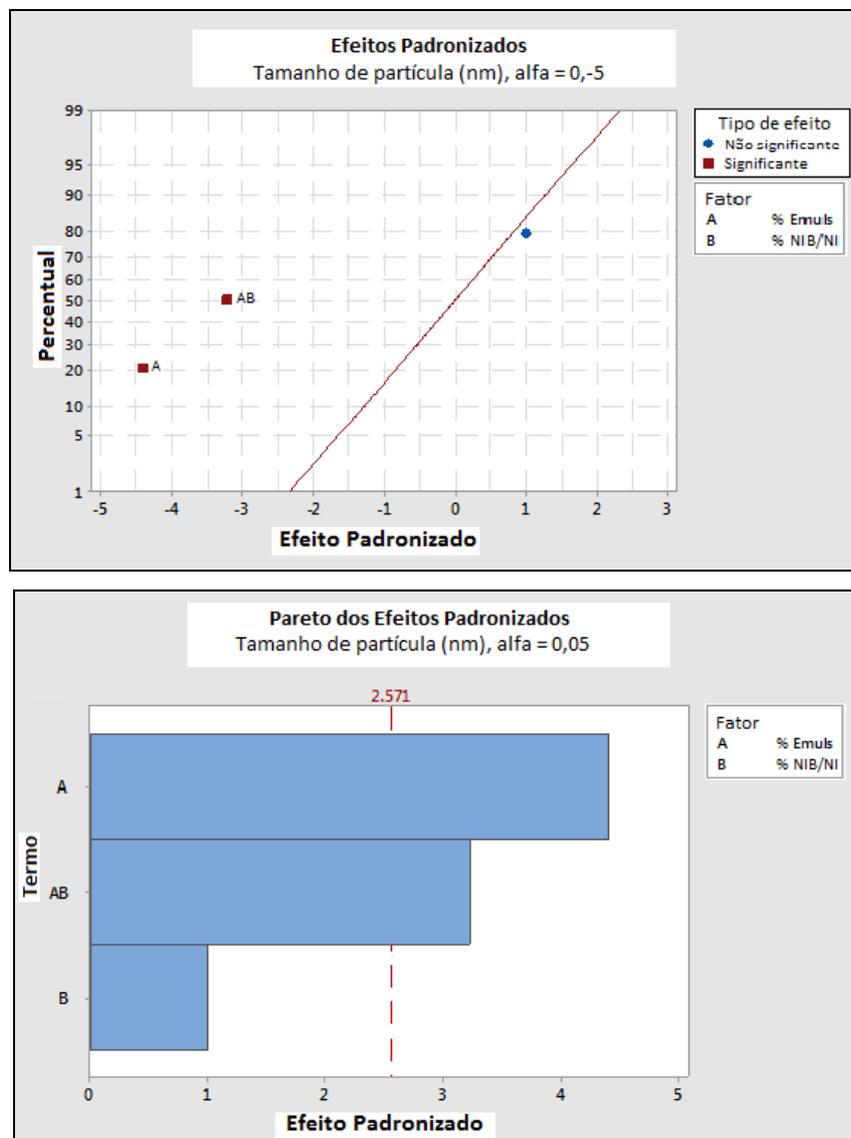
Portanto, o método de inversão com o emulsionante polissacarídeo na forma de pó não se mostrou viável, confirmando os resultados reportados nos estudos de Mayer et al. (2013) com emulsionantes naturais do tipo saponina, proteína do soro e monoésteres de sucrose, que concluiu em seus experimentos que estes emulsionantes na forma sólida não possuem as características físico-químicas requeridas para promover o emulsão [56]. Os resultados indicam que a falta de solubilidade esteja restringindo a mobilidade do emulsionante para se deslocar da fase oleosa para a aquosa necessária ao processo de inversão.

O emulsionante de polissacarídeo comercializado na forma líquida também foi testado. A incorporação na resina é facilitada e similar ao emulsionante sintético empregado anteriormente. Testes realizados nos teores de 2 e 4% também não conduziram a inversão com o emprego do polissacarídeo sozinho, que ocorreu somente com a mistura de emulsionante poliéter. Com base nestes resultados prévios, foi definida a faixa de trabalho de 5 a 10% de emulsionante sobre resina e proporções de teste 80/20 e 50/50 de emulsionante polissacarídeo (NIB) e poliéter não iônico (NI), conforme mostrados na Tabela 4.2. da parte experimental. Os resultados dos testes realizados são mostrados na Tabela 5.3. sendo a discussão nesta etapa focada nas propriedades tamanho de partícula e estabilidade natural, e na análise do mecanismo de inversão comparativo ao processo da etapa anterior.

Tabela 5.3. Resultados dos experimentos com combinação de emulsionante polissacarídeo e poliéter não iônico.

| Número do experimento | Identificação do experimento | Tamanho de partícula (nm) / Pd | Estabilidade natural - 4 meses (%) | Volume de inversão (%) | Viscosidade (mPa.s) | pH |
|-----------------------|------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|------------------------|---------------------|------|
| 5 | EXP 5.50 | 193 / 1,7 | 6,7 | 90 | 1600 | 5,75 |
| 8 | EXP 5.50 | 222 / 1,4 | 6,1 | 87 | 1900 | 5,45 |
| 3 | EXP 5.80 | 260 / 1,0 | 25,6 | 69 | 200 | 5,63 |
| 6 | EXP 5.80 | 244 / 1,4 | 24,6 | 75 | 100 | 5,55 |
| 4 | EXP 7,5.65 | 178 / 1,8 | 3,8 | 96 | 1500 | 5,40 |
| 7 | EXP 7,5.65 | 209 / 1,7 | 5,4 | 96 | 1600 | 5,37 |
| 1 | EXP 10.50 | 189 / 1,3 | 24,9 | 57 | 400 | 5,27 |
| 10 | EXP 10.50 | 201 / 1,3 | 24,9 | 69 | 300 | 5,37 |
| 2 | EXP 10.80 | 174 / 1,5 | 3,5 | 98 | 1900 | 5,29 |
| 9 | EXP 10.80 | 169 / 1,0 | 3,1 | 93 | 1600 | 5,10 |

A faixa de tamanho de partícula obtido nos experimentos foi de 174 a 260 nm, superior a faixa dos experimentos empregando a combinação de emulsionantes sintéticos, mas ainda dentro de critérios considerados bons para a estabilidade que utiliza valores referencias de tamanho de partícula inferiores a 300 nm. No entanto, a polidispersidade é superior a 1, o que sabe-se que pode ser um fator a prejudicar a estabilidade [45]. A análise dos gráficos de efeitos mostra o teor total de emulsionante (A) e a combinação do teor total com a proporção (AB) como os fatores determinantes dos resultados, conforme mostrado na Figura 5.19.



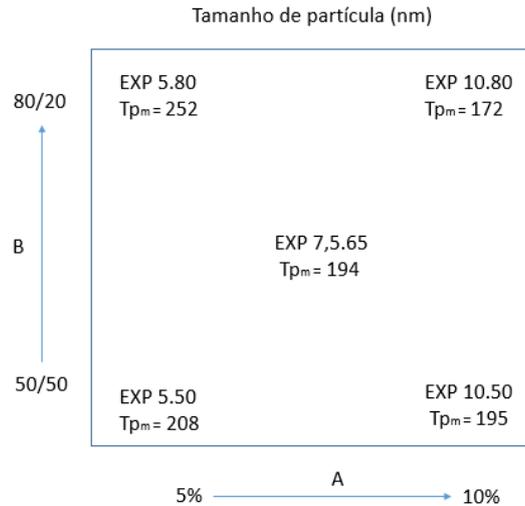
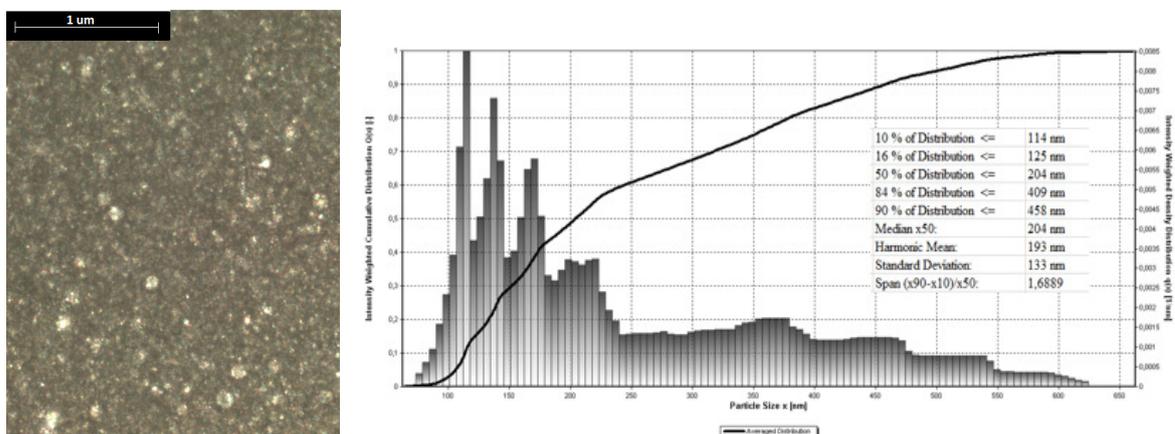
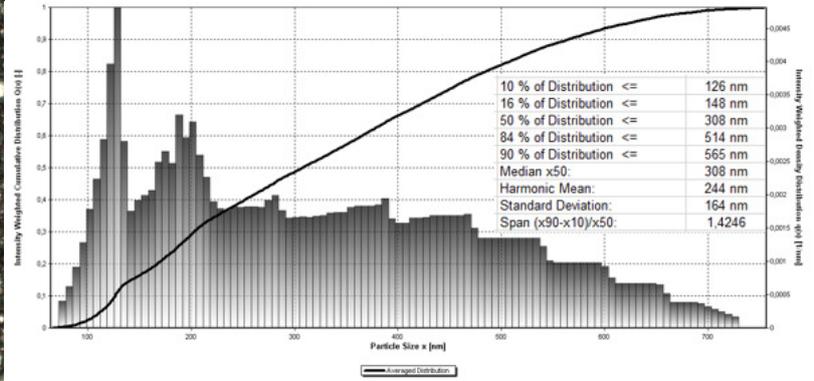
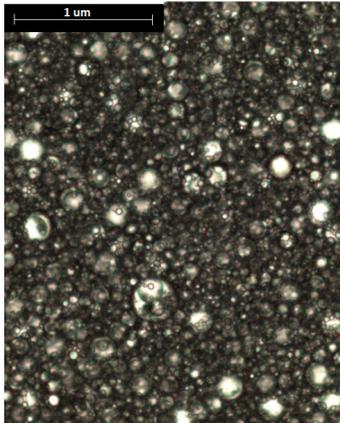


Figura 5.19. Relação de efeitos e resultados para o fator de resposta tamanho de partícula.

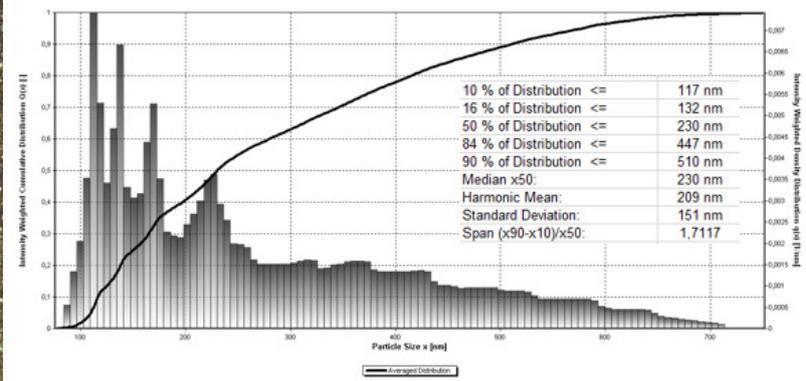
Os resultados mostram que o incremento na concentração total reduziu o tamanho de partícula efetivamente apenas na proporção 80/20. A variação na proporção entre emulsionantes de 50/50 para 80/20 mostra tendências diferentes de acordo com o teor total, mostrando aumento do tamanho de partícula na concentração de 5% e redução na concentração de 10%, evidenciando o efeito combinado das variáveis e indicando que a 5% a proporção 80/20 é menos eficiente na redução da tensão interfacial do que a 10%. Na Figura 5.20. são mostradas as imagens de microscopia e a distribuição de tamanho de partículas. Observa-se que a distribuição também é superior aos experimentos da primeira etapa indicando que a combinação empregada e os teores, de um modo geral, não estão sendo suficientemente eficientes na estabilização das gotas de resina para gerar uma distribuição monomodal.



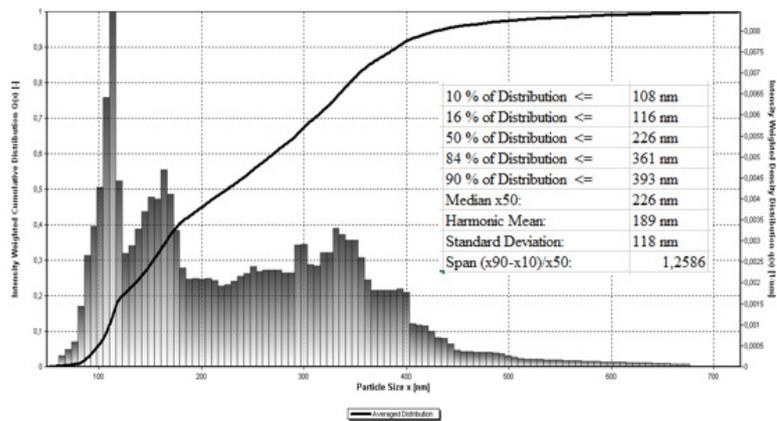
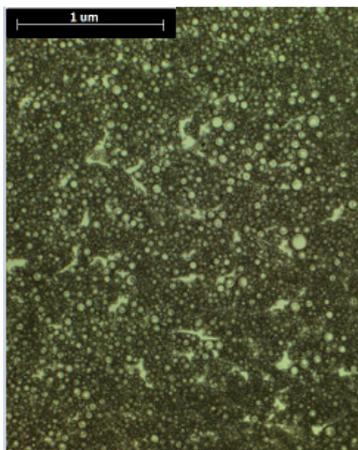
(a) EXP 5.50



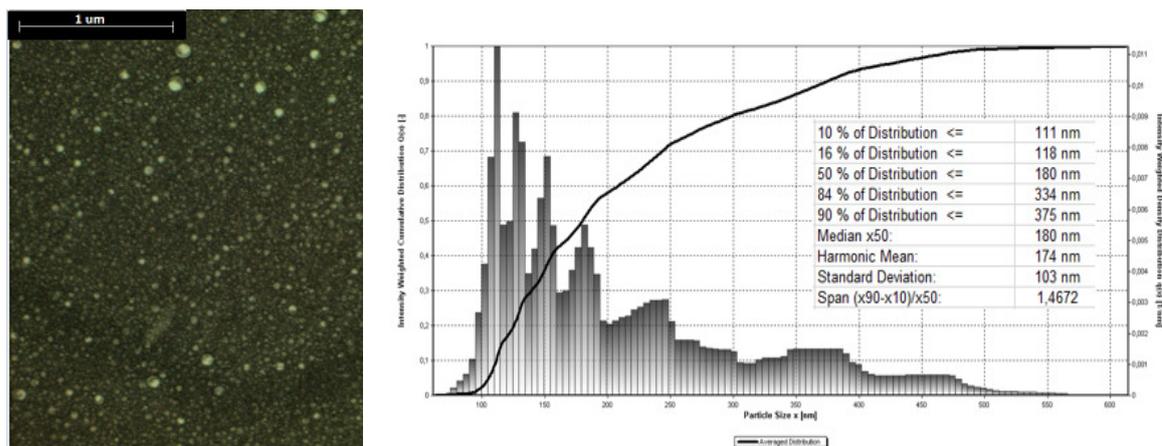
(b) EXP 5.80



(c) EXP 7,5.65



(d) EXP 10.50



(e) EXP 10.80

Figura 5.20. Micrografias e gráficos de dispersão do tamanho de partícula para as emulsões preparadas com emulsionante polissacarídeo.

A evolução do percentual de separação de fases ao longo do tempo é mostrada na Figura 5.21., comparativo aos experimentos com emulsionantes sintéticos.

No gráfico observa-se que a EXP 5.80 e EXP 10.50 destacam-se das demais por uma separação mais acelerada, ou seja, são os experimentos menos estáveis. A EXP 5.80 é o experimento com maior tamanho de partícula e que na imagem de microscopia apresenta emulsões múltiplas mais evidentes. A EXP 10.50 apresenta aglomerações localizadas, que no conjunto da imagem são menos visíveis, mas que é uma evidência morfológica indicativa da redução da estabilidade.

Os demais experimentos comparam-se com os níveis de separação mais lentos dos experimentos preparados com emulsionantes sintéticos, porém nenhum deles apresentou zero de separação, observando-se o início da perda de estabilidade em torno de duas semanas.

Ou seja, comparativamente pode-se concluir que o sistema que empregou emulsionante biodegradável combinado com o emulsionante poliéter não iônico apresentou estabilidade natural inferior ao sistema tradicional, o que é condizente com as imagens de morfologia que mostram núcleos de emulsões múltiplas mesmo nos experimentos com melhor estabilidade, com as medidas de polidispersão e tamanhos de partícula superiores.

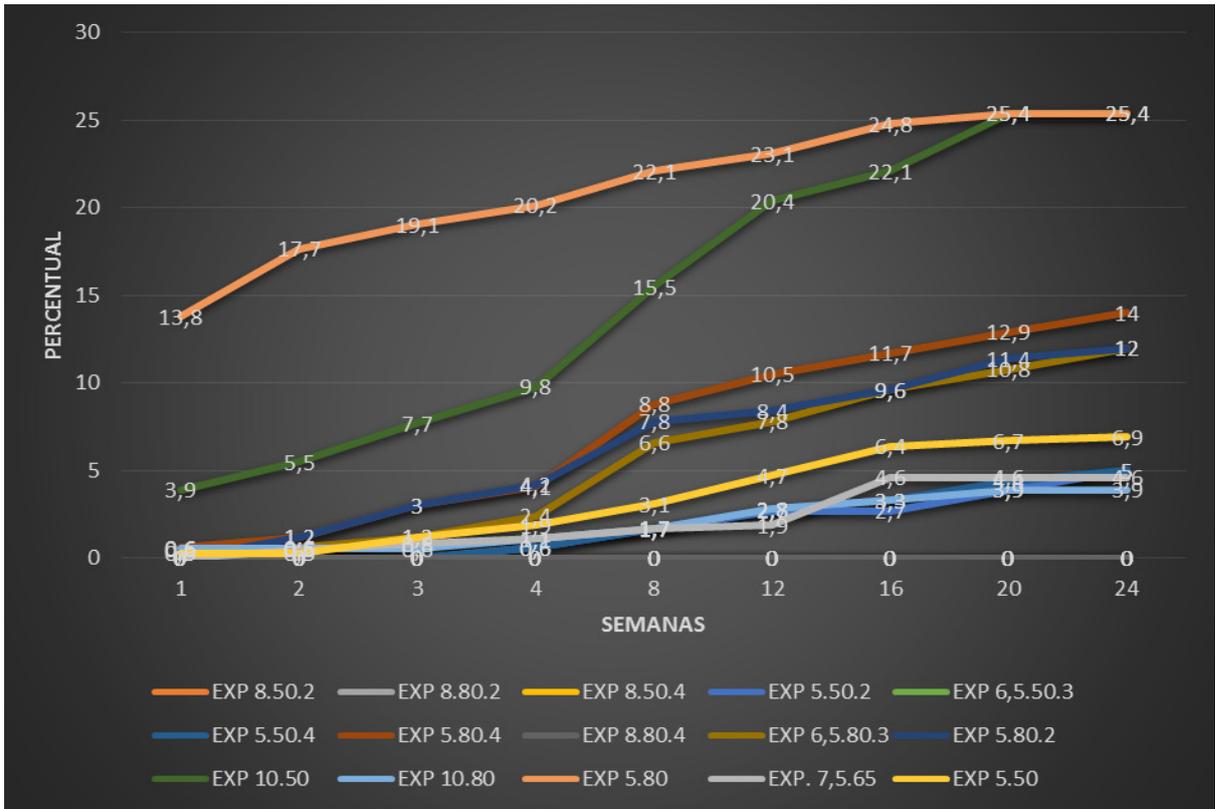
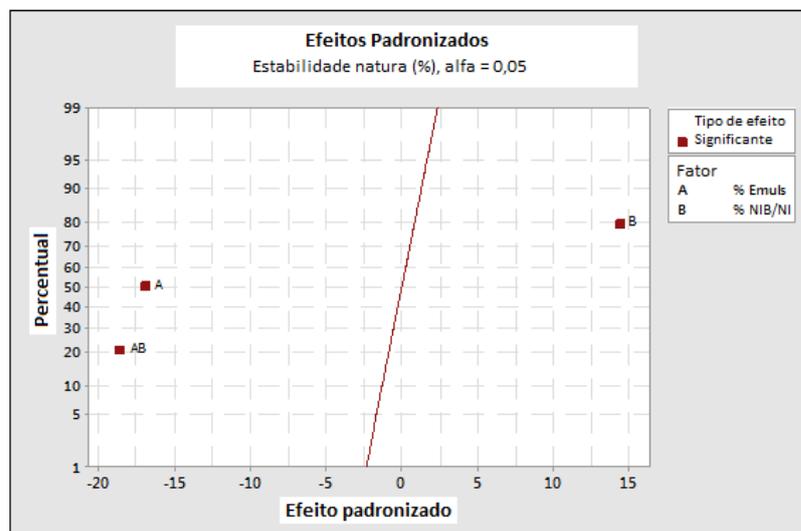


Figura 5.21. Separação de fases percentual comparativo entre todas as emulsões.

Os gráficos de significância para a estabilidade natural são mostrados na Figura 5.22. e indicam que todos os fatores tiveram influência sobre esta propriedade (isoladamente A e B, bem como o efeito interativo AB).



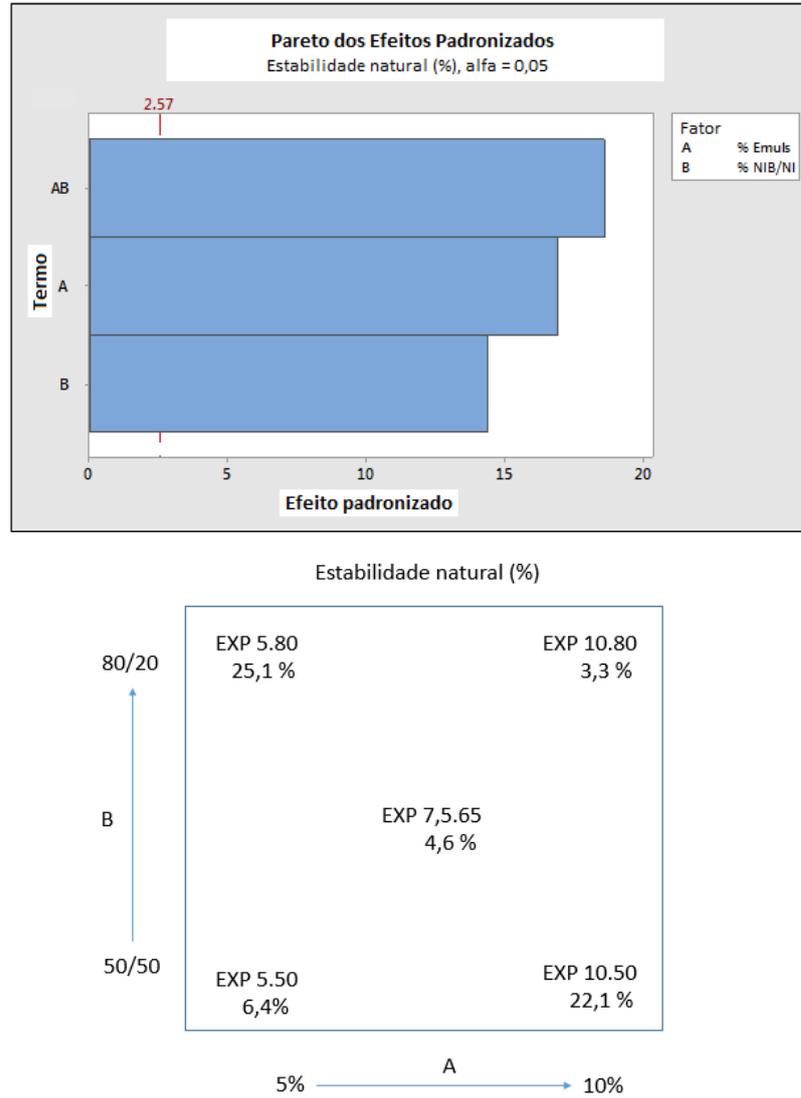


Figura 5.22. Relação de efeitos para o fator de resposta estabilidade natural.

A perda de estabilidade nos experimentos que empregaram o emulsionante de polissacarídeo ocorre por fenômenos físicos diferentes dos experimentos que empregaram emulsionantes sintéticos, evidenciado pelo aspecto das fases separadas. A Figura 5.23. mostra esta diferença, onde a imagem (a) representa a separação característica dos experimentos da primeira etapa de testes com emulsionante não-iônico e iônico (experimentos NI/I) e a imagem (b) a separação característica dos experimentos com o polissacarídeo e poliéter (experimentos NIB/NI). A separação evidenciada na imagem (a) é uma linha tênue entre as fases, de difícil visualização, indicativo de um leve *creaming*, permanecendo o aspecto leitoso característico da emulsão. Conclui-se pelo aspecto e pelo aumento do tamanho de partícula mostrado na Figura 5.14. para os experimentos que perderam

mais rapidamente a estabilidade, que o fenômeno associado é a coalescência (que corresponde à fusão espontânea das partículas) ou *Ostwald ripening* (a difusão das moléculas de óleo das gotas menores para as maiores). Ambos os efeitos correspondem à perda ou insuficiência da barreira energética repulsiva que mantém o sistema disperso. A imagem (b) mostra uma separação de fases com a perda das características da emulsão original, onde a resina sedimenta e a fase aquosa fica na parte superior. A perda de mobilidade pela estabilização insuficiente é a causa provável, provocando a floculação ou agregação.

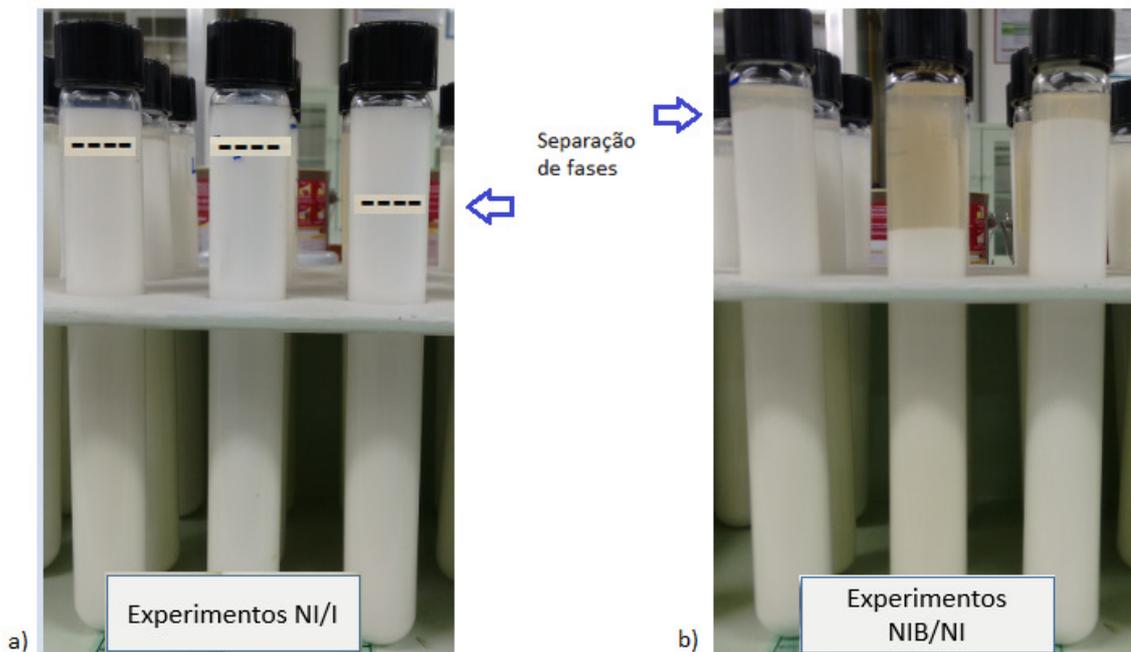
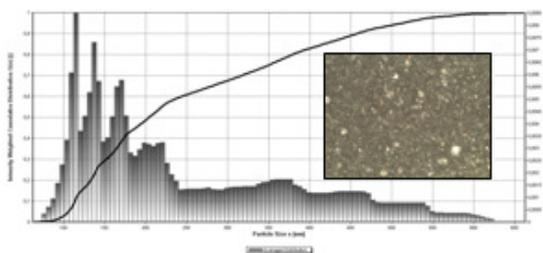
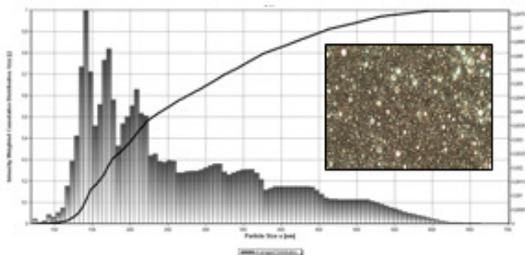


Figura 5.23. Separação de fases dos experimentos.

Na Figura 5.24. é mostrada a variação de morfologia, tamanho de partícula e polidispersidade entre as emulsões após a preparação e após 3 meses. Na EXP 5.80, que apresentou a separação mais rápida (maior instabilidade) a imagem comprova que está ocorrendo floculação. A EXP 10.50 não mostra alteração em tamanho de partícula e dispersão significativos, no entanto a imagem de microscopia mostra na imagem inicial após a preparação, alterações estruturais que associadas a baixa viscosidade desta emulsão justificam a sedimentação. As amostras EXP 5.50 e EXP 7,5.65 não apresentaram alterações significativas. A EXP 10.80 apresentou aglomerações e leve aumento no tamanho de partícula, porém como a viscosidade da emulsão é superior os efeitos são menos pronunciados.

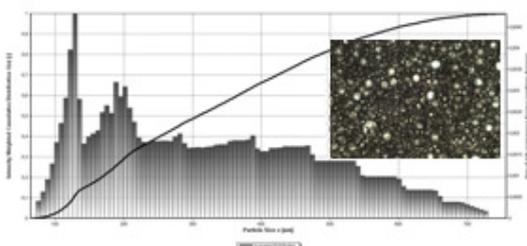


T_p inicial = 193 nm, Pd inicial = 1,69

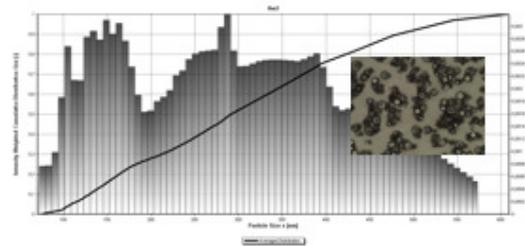


T_p 1 ano = 206 nm, Pd 1 ano = 1,55

(a) EXP 5.50

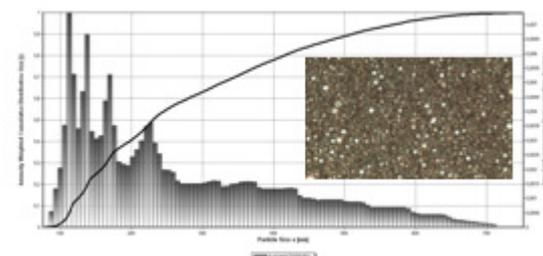


T_p inicial = 244 nm, Pd inicial = 1,42

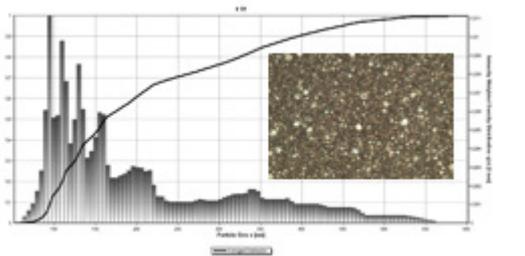


T_p 1 ano = 236 nm, Pd 1 ano = 1,21

(b) EXP 5.80

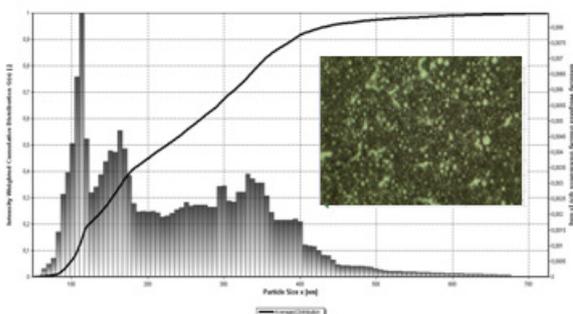


T_p inicial = 209 nm, Pd inicial = 1,71

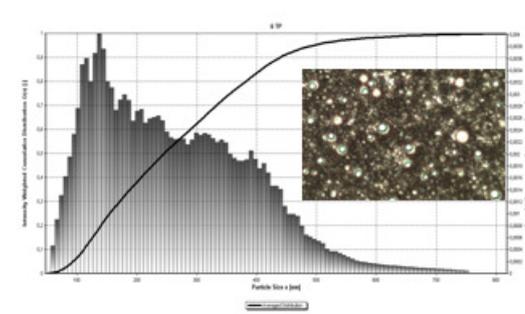


T_p 1 ano = 201 nm, Pd 1 ano = 1,62

(c) EXP 7,5.65



T_p inicial = 189 nm, Pd = 1,26



T_p 1 ano = 201 nm, Pd 1 ano = 1,33

(d) EXP 10.50

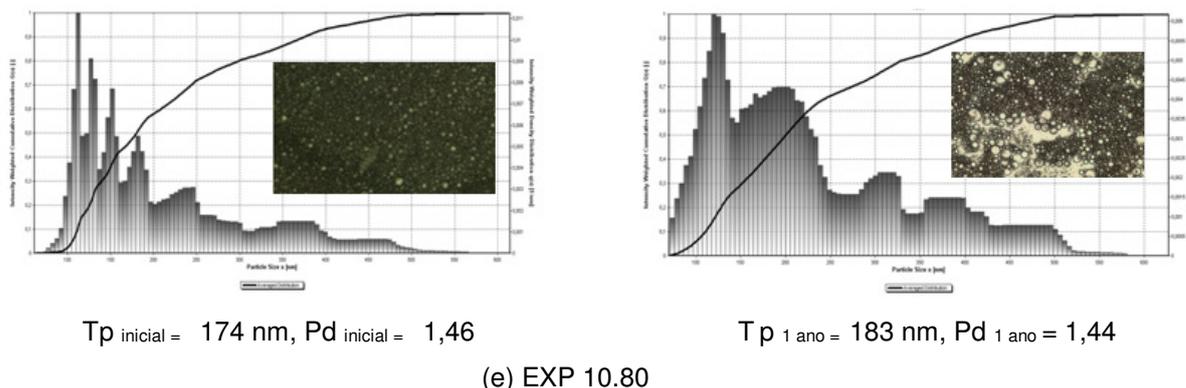


Figura 5.24. Resultados de tamanho de partícula, polidispersidade e micrografia das emulsões com emulsionante polissacarídeo e poliéter após 3 meses.

Os resultados das propriedades físico-químicas permitem desenvolver considerações sobre o mecanismo associado ao processo de inversão e estabilização, comparando o processo que empregou emulsionantes sintéticos convencionais com o processo que empregou o emulsionante biodegradável combinado ao emulsionante poliéter.

Utilizando a estimativa de HLB realizada com os emulsionantes sintéticos que assume o valor de HLB 15 para o emulsionante iônico e comparando com a combinação de polissacarídeo/poliéter têm-se os valores mostrados no Quadro 5.3. O valor de HLB ideal para o máximo de estabilidade é o valor similar ao HLB requerido pela fase óleo, que conforme foi estimado pelos resultados da etapa anterior, apresenta um valor na faixa de 16 a 17 para a resina alquídica deste estudo.

Quadro 5.3. Experimentos NIB/NI – cálculo de HLB.

| Experimentos NI/I | Experimentos NIB/NI |
|--|---|
| HLB NI = 17 | HLB NIB = 8 |
| HLB I = 15 | HLB NI = 17 |
| HLB mistura 50/50 = $0,5 \cdot 17 + 0,5 \cdot 15 = 16,0$ | HLB mistura 50/50 = $0,5 \cdot 17 + 0,5 \cdot 8 = 12,5$ |
| HLB mistura 80/20 = $0,8 \cdot 17 + 0,2 \cdot 15 = 16,6$ | HLB mistura 80/20 = $0,8 \cdot 8 + 0,2 \cdot 17 = 9,8$ |

A comparação dos valores de HLB permite concluir que o sistema que empregou os emulsionantes sintéticos trabalhou mais próximo ao HLB requerido pela resina em ambas as proporções. Já o sistema que trabalhou com a

combinação polissacarídeo/poliéter está abaixo e há uma redução adicional quando da passagem da combinação 50/50 para 80/20.

Em relação a mistura NIB/NI o HLB significativamente diferenciado entre o par de emulsionantes e a resina é um dos fatores que explica as propriedades de tamanho de partícula superior e a estabilidade inferior. Além disto, a faixa de HLB entre 8 e 11 corresponde a emulsionantes que possuem uma afinidade balanceada pela água e pelo óleo, ou seja, no processo de difusão parte do emulsionante polissacarídeo provavelmente não está migrando para a interface água-óleo. A formação de gotas não estabilizadas por ineficiência do emulsionante, conduz a recoalescência que diminui a eficiência do processo de emulsão. Esta consideração é coerente com os volumes de inversão encontrados nesta etapa, em média superiores ao processo com emulsionantes sintéticos. A redução da tensão superficial é a função principal do emulsionante, porém em regime turbulento somente este efeito não é suficiente.

De acordo com Östberg (1995) durante a homogeneização novas interfaces são formadas e rompidas a cada instante e a difusão rápida do emulsionante é um importante fator. A concentração é um dos fatores que auxilia na velocidade de formação e ruptura de estruturas, mas adicionalmente a afinidade com as fases, uma vez que por fatores geométricos a difusão de uma área alongada da gota para a extremidade é muito mais fácil do que para o seu interior [10].

A distribuição de tamanho de partícula superior e as curvas com aspecto multimodal confirmam que as forças de repulsão estéricas envolvidas na superfície das gotas não foram suficientes para sua estabilização durante a formação, onde interações hidrodinâmicas estão envolvidas e são fortemente afetadas pelas propriedades da camada interfacial. Durante a colisão das gotas, a interface da área em contato fica empobrecida de emulsionante, significando uma tensão interfacial localizada superior às redondezas. Isso causa a migração do emulsionante das zonas de menor tensão para as zonas de maior tensão e juntamente com esta migração água é carregada, causando a separação das gotas (efeito de Gibbs-Marangoni). Se o emulsionante for óleo solúvel, ele migrará do interior da gota para a zona deficiente reduzindo a sua proteção [10].

Em relação a estabilização, para efetivo desempenho os seguintes critérios precisam ser atendidos pelo emulsionante: cobertura completa das gotas pelo emulsionante (descontinuidades podem resultar em floculação como resultado das forças atrativas de van der Waals ou ligações de hidrogênio), forte adsorção do emulsionante sobre a gota (ou seja, forte ancoramento), forte solvatação (hidratação) da parte hidrofílica para prover estabilidade estérica efetiva, uma espessura de camada adsorvida razoável e a forma como a molécula se conforma [14,45].

Baseado nestas considerações, conclui-se que o sistema de emulsionantes NIB/NI não está atendendo eficientemente os critérios necessários tanto durante a etapa de inversão quanto aos critérios de estabilização.

A utilização do emulsionante de polissacarídeo modificado é indicada nos catálogos técnicos para emulsões do tipo O/A e como dispersante de partículas hidrofóbicas, sendo sua capacidade de estabilização estérica apontada como o diferencial de desempenho [12,13].

Porém, não há referência de sua utilização em emulsões por processo de inversão de fase na literatura. Diferentemente do emulsionante poliéter não iônico empregado na etapa anterior que é um polímero em bloco tipo AB (A correspondendo a parte hidrofílica de cadeias etoxiladas e B a parte lipofílica de cadeias propoxiladas), o emulsionante de polissacarídeo é um polímero ramificado tipo AB_n . A parte hidrofílica linear (A) é uma cadeia que consiste de unidades de frutose com uma unidade glucose na extremidade (também conhecida como inulina), extraída de raízes de chicória. Esta cadeia é modificada hidrofobicamente através da incorporação de grupos alquila provenientes de derivado do ácido laurico (B).

As estruturas mencionadas estão representadas na Figura 5.25.

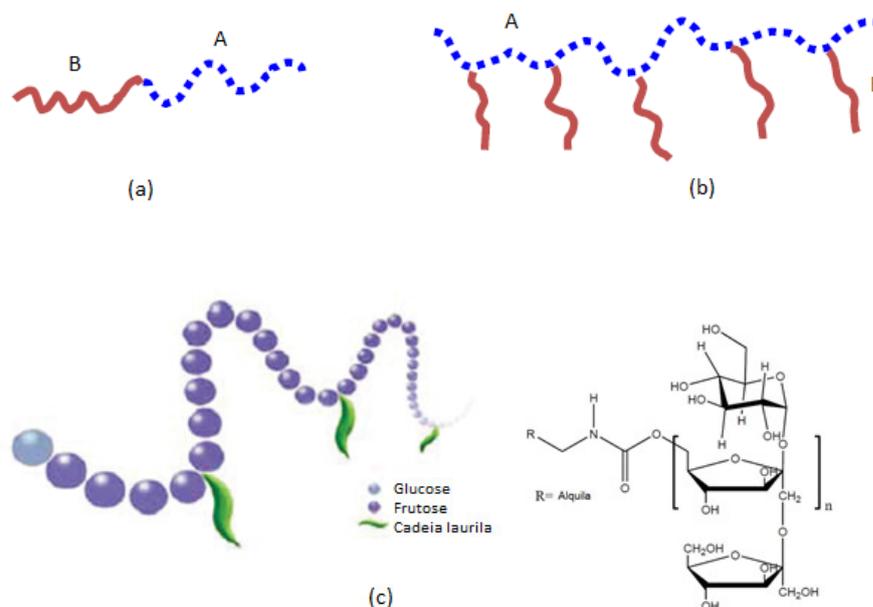


Figura 5.25. Representação de polímero (a) tipo bloco AB, (b) ramificado AB_n e (c) da inulina modificada (representação polimérica e da unidade base).

Fonte: adaptação de [12,14].

Estudos indicaram que a inulina hidrofobicamente modificada proporcionou estabilidade estérica superior aos emulsionantes em bloco convencionais, mesmo em condições de elevada concentração de eletrólitos e temperatura, em emulsões O/A empregando como fase óleo o Isopar M e ciclometicona. A variação de concentração de emulsionante foi de 0,25 a 2% sobre a fase óleo em misturas 50/50 em volume de óleo/água. Não houve alteração do tamanho de partícula mesmo após um ano. Seu emprego em processo de polimerização em emulsão de estireno, metacrilato de metila, acrilato de butila e outros monômeros demonstrou ser efetiva na estabilização pela medida da concentração crítica de coagulação, onde foram obtidos valores superiores aos usuais com o emprego do polissacarídeo. Nestes trabalhos, foi evidenciado que em uma mistura de óleo e água o polissacarídeo migra para a interface, ficando as cadeias laurila firmemente ancoradas na superfície do óleo, enquanto a cadeia polimérica da inulina encapsula a gota. Este efeito se deveu ao fato da forte adsorção dos grupos alquila na superfície da gotícula de óleo, deixando “loops” de cadeias de polifrutose na fase aquosa que se estendem em solução e permanecem altamente solvatados. Os múltiplos pontos de ancoragem também asseguram forte repulsão elástica, que proporciona a estabilização estérica [13,14].

Em estudo conduzido por Tadros et al. (2004) em sistemas de polimerização de látex empregando o teor de 1% o efeito do emulsionante polissacarídeo foi maximizado quando em combinação com outro emulsionante não iônico[13]. Através de imagens de microscopia ótica, com o emprego do emulsionante polissacarídeo modificado sozinho gerou emulsões de tamanho de partícula da ordem de 1 a 10 μm enquanto a combinação com outro emulsionante reduziu o tamanho e a polidispersidade.

No entanto, não observou-se desempenho similar na utilização deste emulsionante sozinho na inversão de fase da resina alquídica e as medidas de tamanho de partícula e estabilidade indicam resultados inferiores nestas propriedades comparado ao sistema tradicional mesmo com o uso do emulsionante não iônico auxiliar. Isto permite concluir que o mecanismo de estabilização estérico do emulsionante polissacarídeo no processo por inversão de fase foi menos efetivo do que nos processos diretos e de polimerização látex. [12,13,39,42].

Mayer (2013) indica que a geometria molecular do emulsionante é um dos parâmetros que mais influencia a habilidade de formação das gotas [56]. A geometria molecular é caracterizada pelo parâmetro de empacotamento “ p ”, que é a razão entre a área de “cauda” (lipofílica) e a área de “ponta” (hidrofílica) conforme Equação 5.1. O parâmetro de empacotamento é uma medida indireta do efeito sobre a tensão interfacial, podendo ser empregado como para comparação dos efeitos dos emulsionantes sobre esta propriedade com base na sua estrutura.

$$p = \text{área}^{\text{“cauda”}} / \text{área}^{\text{“ponta”}} \quad (5.1)$$

Utilizando a Figura 5.26. como referência comparativa, denominando a porção hidrofílica de H e a porção lipofílica de L, assumindo que H e L sejam proporcionais as áreas de “ponta” e “cauda”, respectivamente, é possível comparar os emulsionantes polissacarídeo (NIB) e poliéter não iônico (NI) quanto a relação do parâmetro de empacotamento, chegando-se à relação $p_{\text{NIB}} > p_{\text{NI}}$, ou seja, $L_{\text{NIB}} / H_{\text{NIB}} > L_{\text{NI}} / H_{\text{NI}}$.

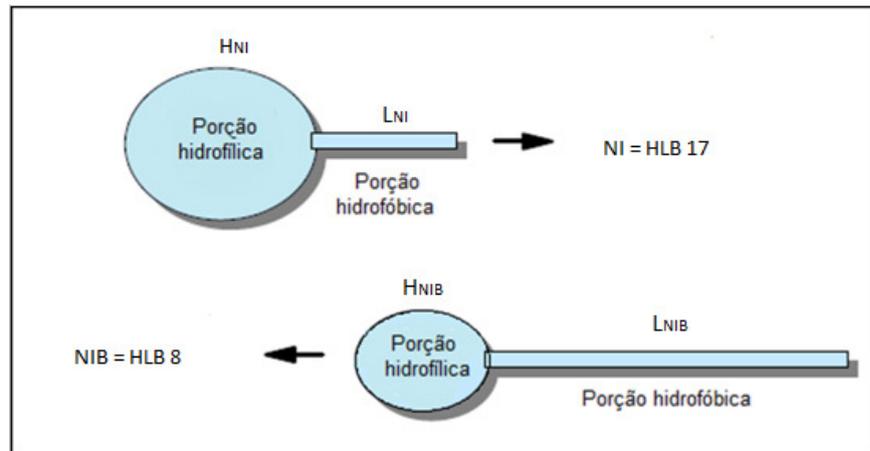


Figura 5.26. Comparação do parâmetro de empacotamento baseado na proporção hidrofílica-lipofílica dos emulsificantes polissacarídeo (NIB) e poliéter (NI).

Fonte: adaptação de [49].

A relação de fatores conformacionais indica um parâmetro de empacotamento superior para o emulsificante polissacarídeo (p_{NIB}), e assumindo que exista uma geometria ótima para promover a formação das gotas para cada sistema, no caso do sistema alquídico em estudo há indicativos de que o emulsificante poliéter atenda melhor aos requisitos conformacionais necessários.

O parâmetro de empacotamento afeta também a mobilidade, que é um fator importante no processo de inversão. A principal diferença entre o processo de polimerização em emulsão e o processo de emulsificação por inversão está no fato de que no primeiro as moléculas de emulsificante estão no meio aquoso e lá permanecem realizando a estabilização dos monômeros e posteriormente das moléculas de polímero, na medida em que ele vai sendo formado. No processo de inversão, o polímero a ser emulsionado já existe no meio e o emulsificante é adicionado necessitando migrar para a interface água-resina na medida que a água passa a ser introduzida por meio de um processo de transferência de energia vigoroso [12]. Adicionalmente, a viscosidade da resina alquídica é bastante superior as fases óleos referenciadas nos processos usuais da literatura.

Assim, sendo o processo de inversão de fase caracterizado pela presença do emulsificante na fase óleo inicialmente migrando para a fase aquosa, a mobilidade do emulsificante (afetada pela sua morfologia e peso molecular) associado à sua

“vontade” de estar na fase com a qual tem mais afinidade atendendo a regra de Bancroft (a fase contínua será a fase na qual o emulsionante tem maior afinidade), serão os fatores determinantes da difusão, especialmente em emulsões anormais onde o emulsionante é colocado inicialmente na fase com menor afinidade [61].

O peso molecular do emulsionante polissacarídeo e não iônico empregados neste trabalho são da mesma ordem de grandeza conforme mostrado no Quadro 4.1. e entende-se portanto, que esta propriedade não esteja contribuindo significativamente na comparação da mobilidade.

Baseado nos aspectos conformacionais, é proposta a representação mostrada na Figura 5.27. para cada combinação de emulsionantes testada em relação a como possivelmente estariam distribuídos na superfície das gotas de resina em cada concentração.

As estruturas (a) e (c) da Figura 5.27 correspondem a concentração total de 5% e sugere-se pelos resultados que nesta condição, independentemente da proporção, que haja a cobertura insuficiente da gota para uma eficiente estabilização estérica. Este efeito é condizente com o tamanho de partícula superior destes experimentos em relação aos demais, bem como da polidispersidade. As estruturas (b) e (d) sugerem que com 10% a cobertura seja superior, porém havendo a competição entre os emulsionantes em função da sua morfologia e afinidade diferenciada.

Estas diferenças acabariam por reduzir a eficiência em relação ao uso de apenas um dos tipos de emulsionante. São representadas também para a concentração de 10% duas situações que poderiam ocorrer isoladamente ou em paralelo: a cobertura total e a cobertura parcial por grupamentos que se ligam parcialmente e/ou ficam dispersos no meio que circunda a gota. As estruturas (e) e (f) sugerem uma conformação mais organizada quando do emprego isolado, apesar dos resultados preliminares mostrarem que o emulsionante polissacarídeo não permitiu a inversão sozinho, o que está associado a sua diferença de HLB (afinidade) em relação ao HLB requerido pela resina.

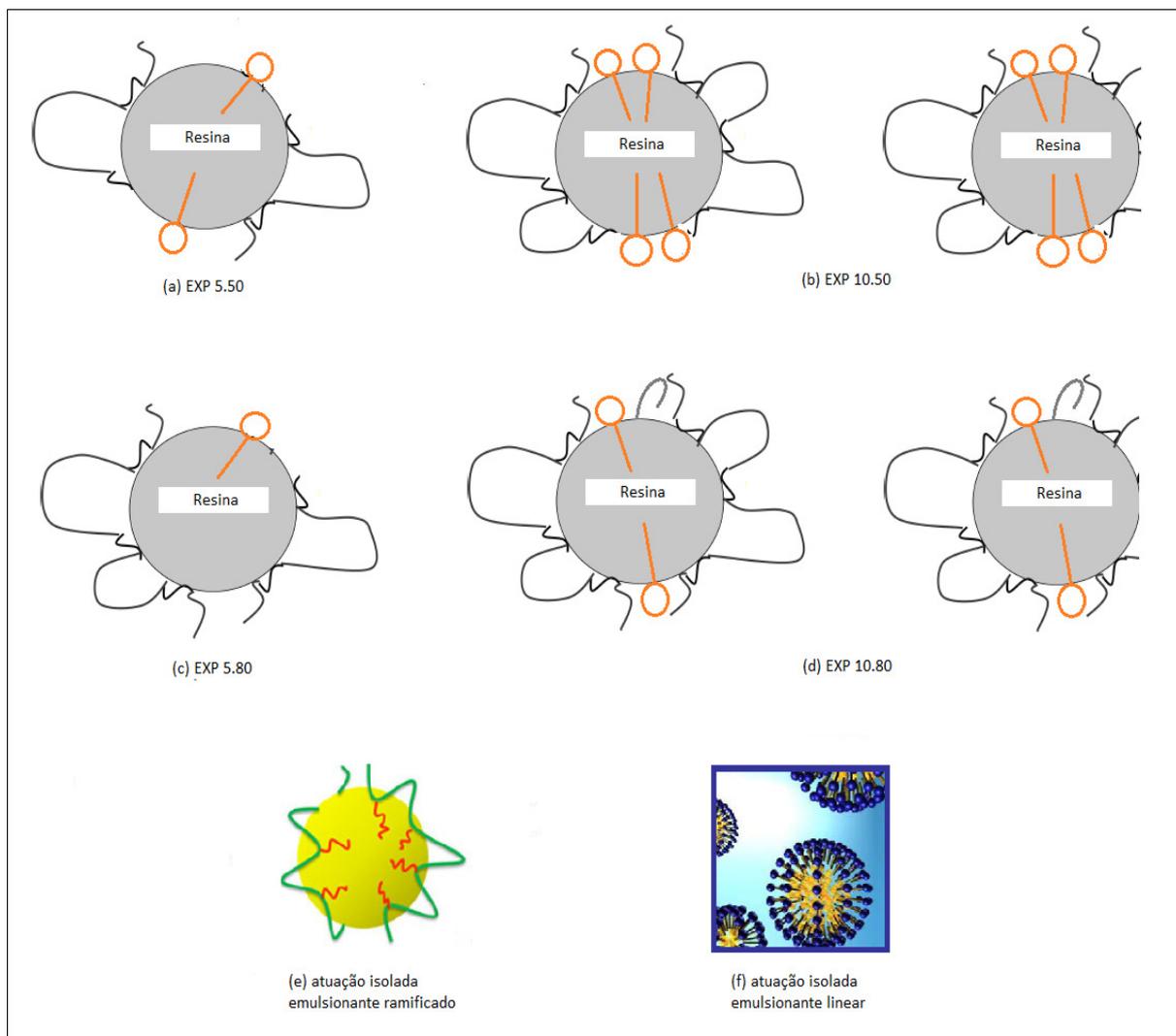


Figura 5.27. Representação de proposta de conformação espacial dos emulsionantes sobre a partícula de resina.

Fonte: adaptação de [39,42].

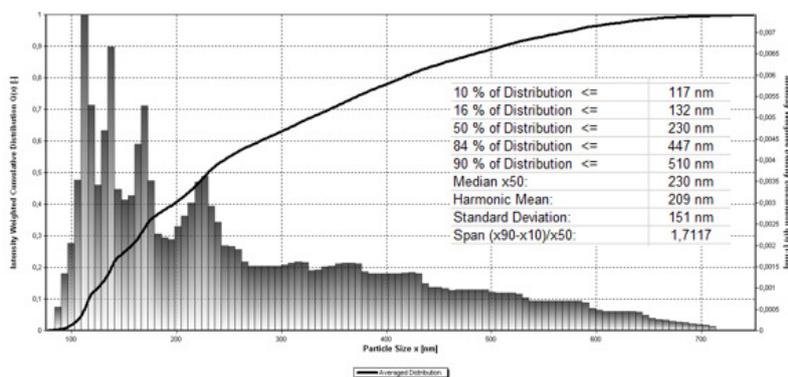
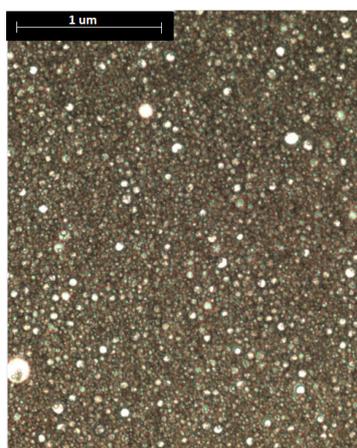
O fato da perda de estabilidade ser atribuída a diferentes processos de desestabilização aponta que outra consideração importante na comparação entre os sistemas é que o sistema NI/I tem como efeito final a estabilização eletroestérea. O sistema NIB/NI trabalhou apenas com o mecanismo de estabilização estérica com a participação de dois tipos de emulsionantes estruturalmente diferentes atuando na superfície da partícula.

Para avaliar o efeito da introdução de forças eletrostáticas na inversão empregando o emulsionante polissacarídeo foram produzidas duas emulsões alterando a composição do ponto central (EXP 7,5.65) mantendo a concentração

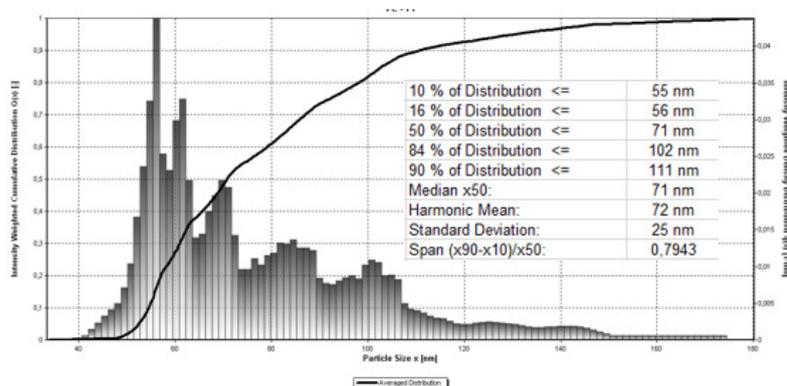
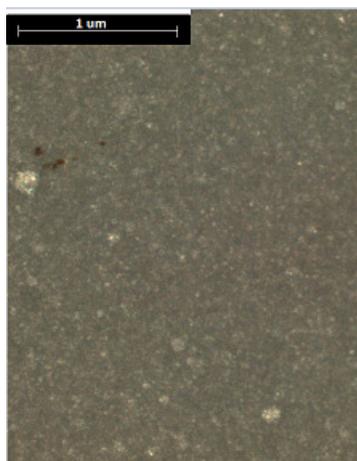
total em 7,5% e adicionando emulsificante iônico (I). As variações realizadas e os resultados são mostrados na Tabela 5.4. e as imagens da morfologia e distribuição do tamanho de partícula na Figura 5.28.

Tabela 5.4. Resultados dos experimentos com adição de emulsificante iônico.

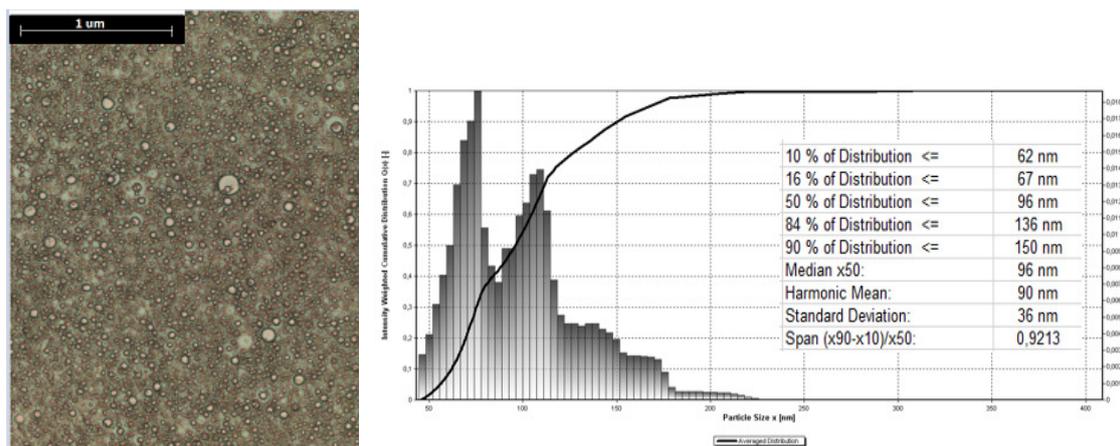
| Experimento | % NIB | % NI | % I | Tamanho de partícula (nm)/ dispersão | Estabilidade natural (%) – 1 mês |
|-------------------|-------|-------|-------|--------------------------------------|----------------------------------|
| EXP 7,5.65 | 4,875 | 2,625 | 0 | 194 / 1,8 | 0,5 |
| EXP 7,5(50.15.35) | 3,75 | 1,125 | 2,632 | 72 / 0,8 | 0 |
| EXP 7,5(50.25.25) | 3,75 | 1,875 | 1,875 | 90 / 0,9 | 0 |



(a) EXP 7,5.65



(b) EXP 7,5(50.15.35)



(e) EXP 7,5(50.25.25)

Figura 5.28. Micrografias, tamanho de partícula e distribuição das emulsões com adição de emulsionante iônico.

Os resultados indicam uma redução significativa no tamanho de partícula e na polidispersidade com a introdução do emulsionante aniônico comparado ao uso somente de emulsionantes não iônicos. A estabilidade no primeiro mês após a preparação apresenta a tendência de resultados superiores, pois não houve separação até a quarta semana enquanto no experimento EXP 7,5.65 a separação iniciou na segunda semana. As micrografias mostram uma morfologia mais homogênea, especialmente no experimento que empregou o maior teor de emulsionante iônico.

Comparado aos experimentos da primeira etapa somente com emulsionantes sintéticos, a distribuição não é monomodal, indicando que os efeitos do uso dos dois emulsionantes de efeito estérico com estruturas diferenciadas sobre o mecanismo de estabilização da resina alquídica ainda são evidenciados, porém minimizados pela introdução de forças de atuação repulsivas de origem eletrostática.

Os resultados indicam que o mecanismo eletrostático atua de modo bastante eficiente sobre as propriedades avaliadas, concordando com os resultados de Östberg et al. (1995) que em trabalho desenvolvido comparando os efeitos sobre o emulsionamento de uma resina alquídica longa em óleo utilizando emulsionante iônico e não iônico isoladamente, concluiu que é bastante claro que os emulsionantes iônicos agem de maneira qualitativamente diferente em relação aos

não iônicos [10]. Sua conclusão foi baseada no fato de ter conseguido emulsificar a fase óleo com concentrações consideravelmente mais baixas de emulsionante iônico do que não iônico.

Portanto, a utilização dos mecanismos combinados com o emulsionante biodegradável em processos de inversão para alquídicas aparenta ser o caminho mais indicado, seguindo a mesma tendência do sistema sintético convencional. A redução do tamanho de partícula foi a propriedade mais evidente nos testes realizados, sendo uma das propriedades mais importantes na otimização da emulsão por afetar todas as demais, conforme evidenciado ao longo do estudo.

6. CONCLUSÕES

Os resultados e considerações apresentadas permitem concluir que:

- ✓ o emprego da metodologia de delineamento fatorial, associado ao embasamento existente na literatura, permitiu definir adequadamente as combinações de teor de emulsionante, proporção e velocidade de adição de água a serem testadas empregando um número razoável de experimentos;
- ✓ a variável teor total de emulsionante foi o fator que mais influenciou isoladamente o processo de inversão, o tamanho de partícula e a estabilidade;
- ✓ a proporção entre os tipos de emulsionantes também demonstrou ser importante, especialmente quando a concentração total foi reduzida;
- ✓ a velocidade de adição de água foi a variável de menor impacto isolado, sendo seu efeito observado na combinação de variáveis;
- ✓ o mecanismo de inversão é complexo e dependente da formação de emulsões múltiplas no estágio intermediário. O sistema alquídico estudado necessitou de no mínimo 6,5% de emulsionante para a inversão completa;
- ✓ os resultados apontam que no conjunto das propriedades os experimentos com emulsionantes sintéticos EXP 8.50.2, EXP 8.50.4, EXP 6,5.50.3 e EXP 8.80.4 são os que conduziram aos resultados mais satisfatórios em relação ao tamanho de partícula e estabilidade;
- ✓ o teor de 8% foi o teor que mais favoreceu o sistema estudado e representa uma redução de 2% em relação a sistema similar;
- ✓ a complexidade dos fenômenos envolvidos e a característica do modelo de inversão catastrófico de ser um processo onde as transformações ocorrem rapidamente, explicam os efeitos combinados evidenciados;

- ✓ o emprego de emulsionante biodegradável a base de polissacarídeo conduziu a inversão das emulsões com seu emprego na forma líquida e em combinação com o emulsionante não iônico sintético. As imagens de morfologia indicam no entanto, que no sistema que empregou estes emulsionantes a inversão mesmo ocorrendo foi incompleta, evidenciada nas imagens pela presença de emulsões múltiplas;
- ✓ os valores de tamanho de partícula e a polidispersão obtidos foram superiores quando comparado ao sistema que empregou somente os emulsionantes sintéticos, bem como a estabilidade foi inferior;
- ✓ o principal fator atribuído para o desempenho inferior do emulsionante biodegradável foi a sua mobilidade limitada durante o processo de inversão e menor “afinidade” pela resina, fatores fundamentalmente associados ao HLB, que concluiu-se ser inferior ao HLB requerido pela resina alquídica;
- ✓ os resultados também sugerem que nos experimentos empregando o polissacarídeo e o poliéter a menor eficiência está associada a fatores conformacionais dos emulsionantes na superfície da partícula, podendo a sua utilização conjunta não favorecer o recobrimento adequado. Adicionalmente, a utilização de emulsionante aniônico conduziu a redução do tamanho de partícula e polidispersidade das emulsões, indicando que o uso combinado do mecanismo eletroestéreo é mais efetivo para potencializar as propriedades do sistema alquídico;
- ✓ em processos de inversão o parâmetro HLB deve ser considerado na escolha dos emulsionantes, no entanto, apenas os valores indicados pelo fabricante ou faixas indicadas para a aplicação, podem não ser suficientes para a escolha adequada. É recomendada a determinação do HLB requerido pela resina e a avaliação de fatores conformacionais que possam dar indicação sobre a mobilidade e recobrimento da fase óleo.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Acredita-se que trabalhos adicionais relacionados a investigação do mecanismo de atuação dos emulsionantes sobre o processo de inversão sejam relevantes, pois apenas a utilização do HLB como critério de seleção demonstra que o valor teórico associado ao emulsionante não necessariamente representa garantia de bom desempenho, sendo que normalmente o desempenho efetivo só pode ser verificado na prática. O melhor entendimento dos efeitos conformacionais, com medidas analíticas de dados de mobilidade e tensão interfacial, poderiam ser empregados em tentativa de modelamento que permita critérios adicionais para a escolha da combinação de emulsionantes para um determinado sistema.

Da mesma forma, investigações sobre o emprego em sistemas poliméricos da teoria HLD-NAC (*Hydrophilic Lipophilic Balance – Net Average Curvature*) que é o modelo matemático aplicável a emulsões, poderia trazer esclarecimento em relação a obtenção dos parâmetros necessários à sua aplicação. Atualmente, o emprego desta teoria apresenta uma série de referências em emulsões da área cosmética e farmacêutica e são facilmente encontradas as constantes tabuladas para sistemas tradicionais destas áreas. No entanto, poucas são as referências para aplicações em polímeros.

Outra linha de trabalho sugerida é a continuidade pela busca e/ou desenvolvimento de emulsionantes biodegradáveis que leve em consideração os requerimentos necessários a sua efetividade no processo de inversão, bem como a otimização de seu uso em combinação com emulsionantes iônicos apropriados. Medidas de potencial Zeta podem auxiliar na quantificação dos efeitos eletrostáticos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] HOFLAND, A. Alkyd resins: from down and out to alive and kicking. **Progress in Organic Coatings**, v. 73, p. 274-282, 2012.

[2] HARKAL, U.; *et alli*. Novel water-dispersible glycidylcarbamate (GC) resins and waterborne amine-cured coatings. **Journal of Coatings Technology and Research**, v.8, p.735-747, 2011.

[3] ABRAFATI. Estabelecidos limites máximos de emissão de VOCs para tintas imobiliárias. **Revista Abrafati**. São Paulo, n. 77, 2008. Disponível em: <http://www.abrafati.com.br/bn_conteudo_secao_capa.asp?opr=115/>. Acesso em: 06 outubro 2012.

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

[5] HOLME, I. Advances in the science and technology of paints, inks and related coatings: 2005. **Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions**, v. 88, p. 285-299, 2005.

[6] KAN, C.S.; *et alli*. Coating composition and a process for producing the same. IntCIC09D167/00. US 13/083078. 08 abril 2011.25 agosto 2011.

[7] HAVEREN, J.; *et alli*. Resins and additives for powder coatings and alkyd paints, based on renewable resources. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 4, p. 177-186, 2007.

- [8] WEISSENBORN, P.K.; Motiejauskaite, A. Emulsification, drying and film formation of alkyd emulsions. **Progress in Organic Coatings**, v. 40, p. 253-266, 2000.
- [9] KIVIT, P.J.J.; *et alli*. Water-based coatings based on mixtures of acrylic dispersions and alkyd emulsions. **Macromolecular Symposia**, v. 283-284, p. 290-299, 2009.
- [10] ÖSTBERG, G.; Bergenstahl, B.; Huldén, M. Influence of emulsifier on the formation of alkyds emulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 94, p. 161-171, 1995.
- [11] CALEGARE, A. J. A.; **Introdução do delineamento de experimentos**. 2^a ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2009, 144p.
- [12] NESTOR, J.; *et alli*. Emulsion polymerization of styrene using mixtures of hydrophobically modified inulin (polyfructose) polymeric surfactant and nonionic surfactants. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 108, p. 811-815, 2008.
- [13] TADROS, T. F.; *et alli*. Stabilisation of emulsions using hydrophobically modified inulin (polyfructose). **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 250, p. 133-140, 2004.
- [14] TADROS, T. Polymeric surfactants in disperse systems. **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 147-148, p. 281-299, 2009.
- [15] SPECIALCHEM. Bio-based raw materials form the main focus in developing bio-based coatings. Junho 2012. Disponível em: <<http://www.specialchem4coatings.com/community-pulse/community-insight.aspx?id=18588&q=bio-basedcoatings/>>. Acesso em: 06 junho 2012.
- [16] AKBARINEZHAD, E.; *et alli*. Synthesis and evaluation of water-reducible acrylic-alkyd resins with high hydrolytic stability. **Progress in Organic Coatings**, v. 65, p.

217-221, 2009.

[17] DERISS, M. J.; Karlsson, O. J. Suspension structures and film morphologies of high-solids acrylic-alkyd hybrid binders. **Surface Coatings International Part B: Coatings Transaction**, v. 88, p. 251-256, 2005.

[18] SHAH, R.; Padave. N. Development and characterization of alkyd emulsion and its potential usage in coatings industry for a 'greener' world. **Paintindia**, v. 09, p. 69-82, 2015.

[19] ARENDT, J; Kim, J. Zero-VOC, surfactant free alkyd dispersions for high performance coatings. **Paint and Coatings Industry**, v. 2, p. 20-24, 2015.

[20] VOGEL, E. Advancing alkyds – Novel dispersion technology pushes waterborne performance to new levels. **Paint and Coatings Industry**, v. 11, p. 46-48, 2015.

[21] MAKAREWICZ, E. Studies on the stability of aqueous emulsions containing linseed oil and alkyd resin modified by linseed oil. **Progress in Organic Coatings**, v. 28, p. 125-132, 1996.

[22] WANG, C.; *et alli*. Novel synthesis of carboxy-functional soybean acrylic-alkyd resins for water-reducible coatings. **Journal of Coatings Technology**, v. 72, p. 55-61, 2000.

[23] ATHAWALE, V. D.; Nimbalkar, R. V. Waterborne coatings based on renewable oil resources: an overview. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 88, p. 159-185, 2011.

[24] BRÜNING H. H. Utilization of vegetable oils in coatings. **Industrial Crops and Products**, v. 1, p. 89-99, 2003.

[25] EPKA, O. D.; Isaac, I. O. Kinetic studies on polyesterification of unsaturated oils and diacids in the alcoholysis process. **Research Journal of Applied Sciences**, v. 4,

p. 125-128, 2009.

[26] ATIMUTTIGUL, V.; Damrongsakkul, S.; Tanthapanichakoon, W. Effects of oil type on the properties of short oil alkyd coating materials. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v.23, p. 672-67, 2006.

[27] SÖRENSEN, K.; *et alli*. Routes to VOC compliant alkyd coatings. In: **Proceedings of the PRA 2nd International Waterborne & High Solids Coatings: 2008**, Brussels. Conference "Reducing Environmental Impact".

[28] 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.

[29] HARE, C.H. **Protective Coatings: Fundamentals of Chemistry and Composition**. Pittsburgh: Technology Publishing Company, 1994, p. 137-148.

[30] GÜNER, F.S; Yagci, Y.; Ercises, A. T. Polymers from triglyceride oils. **Progress in Polymer Science**. v. 31, p. 633-670, 2006.

[31] BELDER, E. G.; Legg, J. C.; Linde., R. V. Alkyds. C09D06/117955.US 4299742. 04 fevereiro 1980. 10 novembro 1981.

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

[33] HOFLAND, A. Water as the only solvent. **European Polymers Paint Colour Journal**. v. 182, p. 118-120, 1992.

[34] EASTON, T.; Poultney, S. Waterborne silicone-organic hybrid coatings for exterior applications. **Journal of Coatings Technology and Research**.v.4, p. 187-190, 2007.

[35] DUKHIN; S.; Sjöblom, J.; Saether, O. An Experimental and Theoretical Approach to the Dynamic Behavior of Emulsions. **Emulsions and Emulsion Stability**. 2nd. ed. Florida: Taylor & Francis Group, 2006, p. 1-106.

[36] SLOMKOWSKI, S.; *et alli*. Terminology of polymers and polymerization processes in dispersed systems (IUPAC Recommendations 2011). **Pure and Applied Chemistry**. V. 83, p. 2229-2259, 2011.

[37] VERKHOLANTSEV; V. V. Colloid chemistry, part III. **European Coatings Journal**. v. 6, p. 614-622, 1997.

[38] ÖSTBERG, G.; Bergenstahl, B. Mechanical stability of alkyd emulsions Part 2: Influence of alkyd properties. **Journal of Coatings Technology**. v. 66, n. 838, p. 37-41, 1994.

[39] TADROS, T. F. **Colloids in cosmetics and Personal Care**. Germany: WILEY-VCH, v.4, 2008. 337p.

[40] HELLGREN, A. C.; Weissenborn, P.; HOLMBERG, K. Surfactants in water-borne paints. **Progress in Organic Coatings**. v. 35, p. 79-87, 1999.

[41] ZUCKERT, B.; Schumt, W. Emulsifiers for preparing aqueous dispersions of alkyd resins. IntCIC08J3/05.US 3979346, 31 outubro 1974, 07 setembro 1976.

[42] TADROS, T. F.; Booten, K; A high performance emulsion & dispersion stabilizer. **Speciality Chemicals Magazine**, February, 2015. Disponível em: <<http://www.specchemonline.com/articles/view/a-high-performance-emulsion-dispersion-stabiliser#.VZnsSsvbLIU>>. Acesso em: 23 junho 2015.

[43] CASTRO, A.L.; Pandolfelli, V.C. Conceitos de dispersão e empacotamento de partículas para a produção de concretos especiais aplicados na construção civil. **Cerâmica**. v.55, p. 18-32, 2009.

- [44] BOUVY, A.; John, G. R. Resin emulsification for water-based coatings and adhesives. **European Polymers Paint Colour Journal**. v. 183, n. 4330, p. 284-289, 1993.
- [45] LEFSAKER, M.; **Characterization of alkyd emulsions**. Trondheim, 2013. 134p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Department of Chemical Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Noruega.
- [46] HOLMBERG, K. Polymerizable surfactants. **Progress in Organic Coatings**. v. 20, p. 325-337, 1992.
- [47] MYERS, D. **Surfaces, Interfaces and Colloids: Principles and Applications**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1999, 495p.
- [48] SAJJADI, S. Nanoemulsion formation by phase inversion emulsification: on the nature of inversion. **Langmuir**. v.22, n. 13, p. 5597-5603, 2006.
- [49] CRODA. The HLB System – Croda's time saving guide to emulsifier selection. Disponível em: < <http://www.croda.coatingsandpolymers.com/home.aspx?d=content&s=139&r=223&p=3308>. Acesso em: 10 novembro 2012.
- [50] SAJJADI, S. Effect of mixing protocol on formation of fine emulsions. **Chemical Engineering Science**. v. 61, p. 3009-3017, 2006.
- [51] ÖSTBERG, G.; *et alli*. Alkyd emulsions. **Progress in Organic Coatings**. v. 24, p. 281-297, 1994.
- [52] SALAGER, J. L. Emulsion phase inversion phenomena. **Emulsions and Emulsion Stability**. 2nd. ed. Florida: Taylor & Francis Group, 2006, p. 185-226.
- [53] ÖSTBERG, G.; Bergenstahl, B. Emulsification of alkyds for industrial coatings. **Journal of Coatings Technology**. v. 68, n. 858, p. 39-45, 1996.

- [54] KOJIMA, S.; Moriga, T.; Watanabe, Y. Development of high performance water-based emulsion coatings for can coatings application. **Journal of Coatings Technology**. v. 65, n. 818, p. 25-38, 1993.
- [55] SAW, L.K.; *et alli*. Catastrophic phase inversion in region II of an ionomeric polymer-water system. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 279, p. 235-243, 2004.
- [56] MAYER, S.; Weiss, J.; McClements, D. J. Vitamin E-enriched nanoemulsions formed by emulsion phase inversion: factors influencing droplet size and stability. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 402, p. 122-130, 2013.
- [57] FERNANDEZ, P.; *et alli*. Nano-emulsion formation by emulsion phase inversion. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 251, p. 53-58, 2004.
- [58] LIU, Y.; *et alli*. An investigation into the relationship between catastrophic inversion and emulsion phase behaviors. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 399, p. 25-34, 2012.
- [59] SEMSARZADEH, M. A.; Aravand, M. A. Emulsion phase inversion of epoxies with non-ionic block emulsifiers: effect of the emulsifier concentration on inversion phase and formation of spherical particles. **Iranian Polymer Journal**. v. 16, n. 10, p. 691-697, 2007.
- [60] JAHANZAD, F.; *et alli*. Dynamics of transitional phase inversion emulsification: effect of addition time on the type of inversion and drop size. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 49, p. 7631-7637, 2010.
- [61] OSTERTAG, F.; Weiss, J.; McClements, D. J.; Low-energy formation of edible nanoemulsions: factors influencing droplet size produced by emulsion phase inversion. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 388, p. 95-102, 2012.

[62] VISSCHERS, M.; Vaessen, G.; Stein, H.N. Predicting catastrophic phase inversion on the basis of droplet coalescence kinetics. **Langmuir**. v. 12, p. 875-882, 1996.

[63] ALLOUCHE, J.; *et alli*. Simultaneous conductivity and viscosity measurements as a technique to track emulsion inversion by the phase-inversion-temperature method. **Langmuir**. v. 20, n. 6, p. 2134-2140, 2004.

[64] MORAES, J. M.; *et alli*. Physicochemical characterization of canola oil/water nano-emulsions obtained by determination of required HLB number and emulsion phase inversion methods. **Journal of Dispersion Science and Technology**. v. 27, p. 109-115, 2006.

[65] ROSEN, M.; Kunjappu, J. T. **Surfactants and Interfacial Phenomena**. 4th ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2012, 576p.

[66] SALAGER, J. R.; Phase transformation and emulsion inversion on the basis of catastrophic theory. **Encyclopedia of Emulsion Science**. New York: Becher P., 1988. v. 3, 79p.

[67] DICKINSON, E.; Thermodynamic aspects of emulsions phase inversion. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 87, p. 416-423, 1982.

[68] DICKINSON, E.; Interpretation of emulsion phase inversion as a cuspe catastrophe. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 84, p. 284-287, 1981.

[69] SAJADI, S.; *et alli*. Phase inversion in abnormal O/W/O emulsions. 2. Effect of surfactant hydrophilic-lipophilic balance. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 42, p. 3571-3577, 2003.

[70] ANTON, N.; Vandamme, T. F.; The universality of low-energy nano-emulsification. **International Journal of Pharmaceutics**. v.377, p. 142-147, 2009.

[71] SONG, D.; Zhang, W; Gupta, R. K.; Role of operating conditions in determining droplet size and viscosity of tackifier emulsions formed via phase inversion. **Process System Engineering**. v. 57, n. 1, p. 96-107, 2010.

[72] ÖSTBERG, G.; Bergenstahl, B; Huldén, M; Mechanical stability of alkyd emulsions – Part 1: Influence of emulsion droplet size and the emulsifier. **Journal of Coatings Technology**. v.66, p. 37-45, 1994.

[73] CALDERON-ARENAS, E.; *et alli*. Preparation of highly concentrated bitumen emulsions by catastrophic phase inversion: Follow up of the emulsification process. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v.458, p. 25-31, 2014.

[74] YANG, Z. Z.; *et alli*. Preparation of waterborne dispersions of epoxy resin by the phase-inversion emulsification technique 2. Theoretical consideration of the phase-inversion process. **Colloid Polymer Science**. v.278, p. 1103-1108, 2000.

[75] PERAZZO, A.; Preziosi, V.; Guido, S. Phase inversion emulsification: Current understanding and applications. **Advances in Colloid and Interface Science**. v.222, p. 581-599, 2015.

[76] JAHANZAD, F.; *et alli*. Catastrophic phase inversion via formation of multiple emulsions: A prerequisite for formation of fine emulsions. **Chemical Engineering Research and Design**. v.87, p. 492-498, 2009.

[77] ADINA. Cosmetic ingredients: Inutec SL1. Disponível em: <http://www.cosmeticingredients.co.uk/ingredient/inutec-sl1?search_url=/database-search-2-1?search_api_views_fulltext=inutec>. Acesso em: 01 abril 2015.

[78] DZICZKOWSKI, J.; *et alli*. Aqueous emulsion shear stable coating vehicle. Int Cl C09D167/03. US 2012/0142819 A1, 21 novembro 2011, 7 junho 2012.

[79] ICI AMERICAS INC.; The HLB system: a time-saving guide to emulsifier selection. 22p., 1980.

[80] DRUMOND, F. B.; Werkena, M. C. C.; Aguiar, S.; **Análise de variância: comparação de situações**. Belo Horizonte: Fundação Christiano Ottoni e Escola de Engenharia da UFMG, 1996, 276p.

[81] Colloid and Polymer Engineering Group. Disponível em: <<http://www.engineering.leeds.ac.uk/cpeg/research/bulk-colloidal-properties/current-research/index.shtml>>. Acesso em: 04 junho 2015.

[82] Design of experiments via factorial designs. Disponível em: <https://controls.engin.umich.edu/wiki/index.php/Design_of_experiments_via_factorial_designs>. Acesso em: 15 maio 2015.

[83] MORAES, J. M. **Desenvolvimento e avaliação de processo de obtenção de emulsões múltiplas A/O/A em etapa única empregando óleo de canola e tensoativo não iônico**. Ribeirão Preto, 2008. 216p. Tese (Doutorado em Ciências Farmacêuticas). Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Brasil.

[84] KAMINSKI, G.A.; *et alli*. Evaluation of oil variability and its influence on hydrophilic low molecular weight drugs microencapsulation by W/O emulsification. **Visão Acadêmica**. v.11, p. 45-54, 2010.

[85] SAJJADI, S.; Jahanzad, F.; Brooks, B. W. Phase inversion in abnormal O/W/O emulsions: I. Effect of surfactant concentration. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v.41, p. 6033-6041, 2002.

[86] FÖRSTER, T.; Rybinski, W. V.; Wadle, A. Influence of microemulsion phases on the preparation of fine-disperse emulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**. v.58, p. 119-149, 1995.

[87] PASQUALI, R. C.; Taurozzi, M. P.; Bregni, C. Some considerations about the hydrophilic-lipophilic balance system. **International Journal of Pharmaceutics**. v.356, p. 44-51, 2008.

[88] WANG, L.; *et alli*. Formation and stability of nanoemulsions with mixed ionic-nonionic surfactants. **Physical Chemistry Chemical Physics**. v.11, p. 9972-9778, 2009.