

Mestrado Integrado em Engenharia Química

***Produção de Partículas Vesiculadas e sua
incorporação em tintas***

Tese de Mestrado

desenvolvida no âmbito da disciplina de

Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Empresarial

Ângela Maria Lima Dias



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

FEUP



Departamento de Engenharia Química

Orientador na FEUP: Prof. Dr. Fernão Magalhães

Orientador na empresa: Eng.^a Fernanda Oliveira (CIN)

Eng. Jorge Moniz (Resiquímica)

Fevereiro de 2008

Agradecimentos

A realização deste projecto é um produto colectivo onde houve apoio e cooperação.

Começo por agradecer ao Eng.º José Nogueira a oportunidade de poder ter continuado a contactar com a realidade empresarial, num projecto ambicioso e de extremo interesse para a empresa.

À Eng.ª Fernanda, um especial agradecimento por se ter demonstrado sempre tão acessível e pela partilha da experiência e informação que terá adquirido, no projecto que já realizou sobre o mesmo tema.

À Resiquímica, pelo fornecimento de algumas matérias-primas, essencialmente do poliéster. Agradeço à Eng.ª Susana Carvalho pelas sugestões e interesse com que sempre seguiu o projecto. Um especial agradecimento ao Eng.º Jorge Moniz que, apesar de se encontrar a longa distância, se mostrou sempre presente na resolução das questões que se foram levantando, com grande espírito crítico e empenho na sua interpretação.

Agradeço de um modo muito especial ao Prof. Fernão Magalhães por ter sempre acompanhado todas as etapas do projecto, mostrando disponibilidade para a resolução de problemas de uma forma prática e objectiva. De salientar o positivismo com que sempre encarou o projecto e o encorajamento que sempre me deu.

Agradeço ao Prof. Adélio Mendes que, sempre que possível, acompanhou o projecto com sentido crítico; à Prof. Margarida Bastos, pela ajuda na interpretação das reacções do processo e resultados FTIR; à Prof. Olga Nunes por me ter permitido utilizar o microscópio óptico; aos Eng.ºs Filipe Silva e João Ferra por me terem disponibilizado o equipamento SEC e ajudado na interpretação dos resultados; à Eng.ª Sarah Pontes pela preocupação em facultar o equipamento em falta e pelo interesse em acompanhar o ponto da situação do projecto.

Resumo

O dióxido de titânio (TiO_2) é o pigmento que confere à tinta opacidade e brancura, graças à capacidade de dispersar a luz. No entanto, o TiO_2 é também uma das matérias-primas mais caras incorporada na formulação de tintas. As partículas vesiculadas consistem numa emulsão de poliéster reticulado com estireno que contém alvéolos cheios de água. Durante a secagem de um filme, a água evapora do interior dos alvéolos. A diferença de índices de refração entre o polímero e o ar contido nos alvéolos provoca a dispersão da luz, havendo ganho de opacidade. Assim, as Parves podem substituir parcialmente o TiO_2 na formulação da tinta.

O processo de produção de Parves adoptado neste projecto é baseado numa formulação padrão anteriormente estabelecida. Começa com a formação de uma primeira emulsão “água em óleo” (W/O) que é depois emulsionada e estabilizada numa segunda fase aquosa, com agitação elevada, formando-se uma emulsão W/O/W. É então iniciada uma polimerização radicalar à temperatura ambiente, dando-se a reticulação do poliéster com estireno e a consequente formação de partículas sólidas vesiculadas.

Foi estudada a estabilidade da emulsão W/O, verificando-se que a presença de bases é essencial à sua estabilização. A TEA, na concentração de 0,5 mmol/g de poliéster estabiliza, por si só, uma emulsão W/O, com 60% de água incorporada, mas aumenta a sua solubilidade em água. A inclusão de um tensoactivo na concentração da formulação, como estabilizante da emulsão W/O, possibilita a diminuição da concentração de base utilizada. A emulsão W/O é estável usando o tensoactivo da formulação, na concentração padrão e com um aumento de 20% de NH_4OH .

Na emulsão W/O/W, a substituição do emulsionante por PVA possibilita a obtenção de gotículas esféricas e vesiculadas. No entanto, após a cura, o filme é translúcido (sem opacidade). A concentração de espessante de 8% dificulta o processamento de Parves, dado apresentar uma viscosidade elevada.

Os poliésteres usados (fornecidos pela Plascon e pela Resiquímica) apresentam solubilidades em água e pesos moleculares médios semelhantes. A formulação de Parves com ambos os poliésteres com base no processo adoptado leva a uma Razão de Contraste de 18% e 17%, respectivamente.

A realização deste estudo detalhado da formulação de Parves possibilitou compreender as várias etapas envolvidas no processo e consequentemente, servir de sustentação ao trabalho subsequente de desenvolvimento do processo de produção de Parves.

Palavras-Chave: Partículas vesiculadas; poliéster insaturado; estabilizantes W/O; emulsão W/O/W; Razão de Contraste.

Abstract

Titanium dioxide (TiO_2) is a white pigment which confers high opacity and whitening index to paints due to its light scattering capability. However, TiO_2 is currently one of the most expensive raw materials used in a paint formulation. Vesiculated particles (Parves) consist of an aqueous emulsion of reticulated polyester particles that incorporate numerous water-filled domains. When a film made with these particles is dried, the water contained in the core evaporates creating air voids, which scatter the light due to the refractive index difference between air and polymer. This originates an opacity gain in the film. Therefore, Parves are suitable for the replacement of TiO_2 present in paint formulation.

The process for the production of Parves which was adopted in this project was based on an existing formulation. It begins with the formation of a first water-in-oil emulsion (W/O) which is then emulsified and stabilized into an aqueous phase, at high shear to form a W/O/W emulsion. Then, a free radical polymerization is initiated at room temperature, which leads to the reticulation of polyester with styrene and the subsequent production of solid vesiculated particles.

The stability of the first emulsion was studied and it was verified that the presence of bases is essential. It was possible to emulsify 60% of water into the polyester phase by adding triethanolamine in a 0.5 mmol/g concentration. However, this increases the polyester solubility in water. Adding a surfactant, the base concentration can be decreased. A stable W/O emulsion is obtained by adding the surfactant in standard concentration and increasing 20% of NH_4OH concentration.

Spherical and vesiculated droplets are obtained when replacing the emulsifier by PVA in W/O/W emulsion. However a translucent film (with no opacity) is obtained, after the curing period. Using thickener with 8% concentration, the Parves processing becomes harder due to its high viscosity.

Plascon and Resiquimica polyesters have similar water solubility and average molecular weight. Formulating Parves with these polyesters, a Contrast Ratio of 18% and 17%, respectively, is obtained.

This detailed study of the Parves formulation allowed understanding of the various steps involved in the process and serves as a base for the subsequent development of the Parves production process.

Key words: vesiculated particles; unsaturated polyester; W/O stabilizers; W/O/W emulsion; Contrast Ratio.

Índice

Índice	i
1 Introdução.....	3
1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto.....	3
1.2 Contributos do Trabalho.....	4
1.3 Organização da Tese	4
2 Estado da Arte	5
3 Materiais e Métodos	7
4 Descrição Técnica e Discussão dos Resultados	10
4.1 Uso de bases como estabilizantes W/O	10
4.1.1 Selecção da base e determinação da concentração mínima para estabilização da emulsão W/O	10
4.1.2 Formulação de PARVES com TEA.....	14
• TEA como estabilizante da emulsão W/O (produção 1).....	16
• Substituição dos estabilizantes da Etapa 2 (produções 3 e 4);	18
• Introdução de novas matérias-primas na Etapa 1 (produção 6).....	20
4.2 Uso de TENSIOACTIVOS como estabilizantes W/O	20
4.2.1 Comparação de tensoactivos na estabilização da Emulsão W/O.....	20
4.2.2 Formulação de PARVES com tensoactivo da formulação padrão.....	22
• Reprodução da formulação F5 e alterações na etapa 1 (produções 7, 8 e 9).....	24
• Controlo da temperatura de cura (produções 11 e 12)	25
4.3 Formulação de Parves com poliéster Plascon	25
5 Conclusões	28
6 Avaliação do trabalho realizado.....	30
6.1 Objectivos Realizados.....	30
6.2 Limitações e Trabalho Futuro	30
6.3 Apreciação final	31
Referências	32
Anexo 1 Estudo Bibliográfico	33

Anexo 2	Cálculos para determinação da concentração mínima de base	34
Anexo 3	Métodos e Procedimentos utilizados na caracterização de Parves.....	35
3.1	Determinação do pH - NCIN 006.....	35
3.2	Determinação da Opacidade Seca- NCIN103	35
3.3	Índice de Brancura e Amarelecimento - CRGI 53	36
3.4	Tamanho médio de partículas	36
3.5	Teor de sólidos	36
3.6	Viscosidade de Brookfield	36
Anexo 4	Microscopia óptica: determinação do tamanho médio de partícula.....	37
Anexo 5	Comparação dos Poliéstere Resiquímica e Plascon	39
5.1	Solubilidade em água.....	39
5.2	Comparação dos pesos moleculares	41
5.3	Análise FTIR.....	42

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto

O dióxido de titânio (TiO_2) é o pigmento branco utilizado nas tintas, com a capacidade de dispersar a luz incidente no filme de tinta e baixo poder de absorção. Confere à tinta opacidade e brancura. No entanto, o TiO_2 é também uma das matérias-primas mais caras, pelo que se torna importante a redução da quantidade incorporada nas tintas.

Para além disso, há uma tendência para a diminuição da oferta do mercado mundial de TiO_2 , o que torna urgente a sua substituição nas tintas.

É neste contexto que surgem as Partículas Vesiculadas (Parves). Consistem numa emulsão de partículas de poliéster insaturado, reticulado com estireno, que possuem, no seu interior, vesículas com água e que são estabilizadas por colóides protectores. Quando aplicadas em filme e, à medida que se vai dando a secagem, a água evapora, ficando as vesículas vazias (com ar). A diferença de índice de refração entre o polímero e o ar é responsável pela opacidade do filme seco. Na Figura 1 pode visualizar-se o efeito da secagem num filme de Parves.

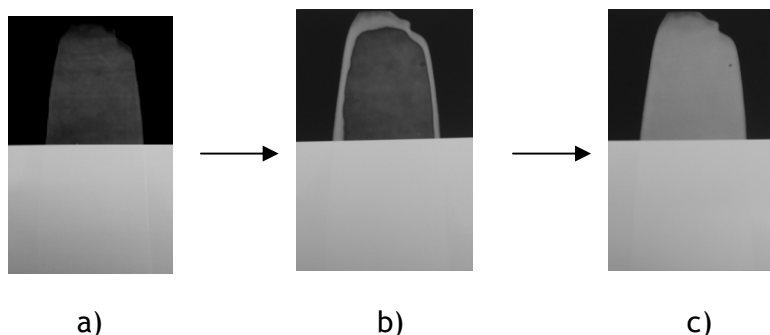


Figura 1- Efeito das Parves aplicadas num filme a) húmido b) a secar c) seco.

Para além de possibilitarem a redução da percentagem de TiO_2 utilizada em tintas, as Parves conferem outras vantagens ao filme de tinta, tais como:

- baixa absorção de óleo;
- não é afectado pelo aglutinante utilizado;
- forma película - poder aglutinante;
- reduz a necessidade de modificação reológica;
- baixa densidade.

Pretende-se com este trabalho:

- Desenvolver uma metodologia de síntese e caracterização de Parves, capazes de conferir opacidade a filmes de tinta;
- Avaliar o desempenho e otimizar o poliéster da Resiquímica na formulação de Parves;
- Obter Parves de diferentes tamanhos de partícula, apropriados a diferentes aplicações;
- Avaliar o desempenho das Parves na sua incorporação em tintas decorativas de interiores.

1.2 Contributos do Trabalho

A redução da quantidade de TiO_2 incorporado na formulação de tintas leva a uma diminuição do seu custo final. Um estudo já efectuado comprovou ser possível a substituição de 18% de TiO_2 o que leva a uma diminuição de 11% no custo final de tintas de alta qualidade e 4% em tintas de baixa qualidade. Para além da vantagem a nível económico, a CIN poderá beneficiar do aumento da qualidade dos filmes de tinta, graças às vantagens da incorporação de Parves, mencionadas anteriormente. A Resiquímica, neste momento fornecedor do poliéster e outras matérias-primas para o desenvolvimento deste projecto, ficará encarregue da produção de Parves, à escala industrial.

1.3 Organização da Tese

No “Estado da Arte” são resumidos estudos já realizados a este tema, publicados em patentes e relatórios internos CIN. Dentre esses estudos seleccionou-se um, onde se encontra a formulação base que é seguida neste projecto. Esta é descrita e explicada pormenorizadamente em “Materiais e métodos”.

O trabalho experimental iniciou com o estudo da estabilidade da etapa 1, onde se verificou a influência de diferentes bases, a diferentes concentrações, como estabilizantes W/O. Seleccionada a base e a respectiva concentração, foram formuladas Parves. Havendo a necessidade de diminuir a concentração de base utilizada, prosseguiu-se o estudo com adição de diferentes tensoactivos como estabilizantes W/O, a diferentes concentrações. Obtido o tensoactivo da formulação original, formularam-se Parves. Sendo o poliéster da Plascon o poliéster de referência foram formuladas Parves com este. Todos os resultados foram discutidos à medida que foram sendo apresentados em “Descrição técnica e discussão de resultados”. Do projecto são retiradas conclusões e sugerido um planeamento futuro, de forma a serem resolvidas as questões ainda em aberto. A caracterização de matérias-primas, exemplos de cálculo e estudos complementares são colocados em anexos.

2 Estado da Arte

A produção de Parves é já objecto de estudo a nível industrial, mencionado em patentes.

Em Geoffrey and Hodge (1982) é apresentado um processo de produção de partículas rígidas, maciças ou vesiculadas, de uma resina de poliéster reticulado com estireno. São originadas pela formação de uma emulsão óleo em água (O/W) ou água em óleo em água (W/O/W). É realizado o estudo da quantidade de monómero que não é utilizado durante a cura das partículas, concluindo-se que o aquecimento da emulsão antes da adição dos sistema iniciador favorece a diminuição de monómero residual.

Segundo Perrins et al. (1995) a quantidade de monómero residual é diminuída graças à adição de um iniciador de cura na primeira etapa e de outro iniciador na segunda etapa. A cura é realizada em dois estágios, sendo o segundo realizado a temperatura mais elevada.

Beresford and Willy (1982) referem um método de preparação de grânulos de poliéster reticulado. Pretende-se solucionar o problema do odor e cor indesejáveis das partículas, quando produzidas com poliaminas. É aqui sugerida a substituição por óxidos metálicos, hidróxidos ou sais.

Ritchie et al. (2003) propõem a substituição dos tensoactivos derivados de etoxilados por outros, dada a sua implicação ambiental.

Engelbrecht et al. (2006) estudam o efeito do uso de um co-monómero do estireno no tamanho das partículas e na sua distribuição de tamanhos. Trata-se da patente mais recente da Plascon. Este método apenas inclui uma etapa de preparação de partículas, enquanto que em todas as outras patentes, as partículas são preparadas em duas etapas. As Parves Plascon têm as seguintes características, segundo relatório da própria empresa:

- teor de sólidos: 24%;
- viscosidade (Brookfield, 25°C): 1200 cP;
- tamanho médio de partícula: 2,0 a 4,0 μm ;
- razão de contraste (RC): 90 %.

Para além deste projecto, foram já realizados outros estudos no âmbito da produção de Parves, em parceria com a empresa CIN. Dentre esses estudos foi seleccionada para este projecto a formulação que conduziu aos melhores resultados de RC. As características das Parves resultantes desse estudo são as pretendidas neste projecto. Essas características são:

- teor de sólidos: 13%;
- viscosidade (Brookfield, 25°C): 9000 cP;
- tamanho médio de partícula: 2,5 a 5,1 μm ;

- razão de contraste: 94,6 % a 94,8 %.

No Anexo 1 apresentam-se as formulações de Parves seguidas nas patentes e nos relatórios internos CIN. A formulação deste projecto corresponde à formulação F5.

As principais diferenças entre elas são:

- as patentes seguem formulações em que utilizam TiO_2 ;
- a quantidade de água incorporada na primeira etapa de produção é cerca de metade nas patentes;
- na primeira etapa todas as patentes utilizam óxido de magnésio, enquanto nos relatórios internos CIN utiliza-se o hidróxido de amónia.

3 Materiais e Métodos

O processo de produção de Parves inclui as etapas:

Etapa 1: preparação de uma primeira emulsão, em que é emulsionada água numa fase orgânica constituída por uma mistura de poliéster, estireno e divinilbenzeno, na presença de estabilizantes. Esta emulsão é do tipo “água em óleo” (emulsão W/O);

Etapa 2: a emulsão W/O é emulsionada numa segunda fase aquosa constituída por colóides protectores que estabilizam as gotículas emulsionadas. Forma-se assim uma segunda emulsão do tipo “água em óleo em água” (emulsão W/O/W);

Etapa 3: a adição de um sistema iniciador à emulsão W/O/W, fazendo com que o poliéster reticule com estireno, mediante um mecanismo de polimerização radicalar.

Foram produzidas Parves com base na formulação F5 (ver Anexo 1), que está descrita mais detalhadamente na tabela 1.

A formulação é apresentada mais detalhadamente na tabela 1 onde se faz referência aos grupos de matérias-primas utilizados nas várias etapas, a respectiva designação comercial e quantidade para 1 kg de Parves.

Tabela 1- Formulação de Parves seguida neste projecto.

Grupo	Matérias-primas (designação comercial)	Quantidade (g)
A	Água destilada	152,94
	Tensioactivo	1,67
	Agente Molhante	0,11
	Anti-espuma	0,22
	Hidróxido de amónia	2,12
B	Poliéster	76,43
	Estireno	22,95
	Divinilbenzeno	0,89
C	Emulsionante (3%)	339,30
D	Espessante (8%)	383,37

E	Água destilada	1,42
	Sulfato de ferro	0,03
	Dietilenotriamina	0,30
F	Água destilada	1,42
	Iniciador	0,56
G	Água destilada	14,83
	Hidróxido de Amónia	0,89
	Bactericida	0,56
Total		1000,00

Foram realizadas algumas alterações ao procedimento seguido. Na tabela 2 faz-se a descrição das várias etapas de produção de Parves e as respectivas alterações efectuadas ao procedimento.

Tabela 2- Descrição do procedimento e alterações da produção de Parves.

Etapa	Procedimento	Alterações
1. Formação da emulsão W/O	<ul style="list-style-type: none"> misturar os componentes A até homogeneização, a 25°C e 500 rpm. Promover a mistura num tempo inferior a 5 minutos T= 25°C V_{agitação}= 500 rpm t_{mistura}< 5 min 	<ul style="list-style-type: none"> utilizado poliéster fornecido pela Resiquímica T_{ambiente}= 20-25°C
	<ul style="list-style-type: none"> misturar os componentes B até homogeneização, a 25°C e 500 rpm. Promover a mistura num tempo inferior a 5 minutos T= 25°C V_{agitação}= 500 rpm t_{mistura}< 5 min 	<ul style="list-style-type: none"> T_{ambiente}= 20-25°C
	<ul style="list-style-type: none"> adicionar, lentamente, A a B, para formar a emulsão W/O. T= 25°C V_{agitação} = 500 rpm recipiente de 0,5 l dispersor de Cowles com diâmetro de 5 cm 	<ul style="list-style-type: none"> T_{ambiente}= 20-25°C gobelé de 0,5 l diâmetro de 5,5 cm

2. Formação da emulsão W/O/W	<ul style="list-style-type: none"> • adicionar a emulsão W/O a C • T= 25°C • V_{agitação} = 500 rpm • recipiente de 1l • agitar 10 minutos • dispersor de Cowles com diâmetro de 8 cm 	<ul style="list-style-type: none"> • T_{ambiente}= 20-25°C • diâmetro de 7,5 cm
	<ul style="list-style-type: none"> • adicionar a mistura anterior a D • T= 25°C • V_{agitação} = 500 rpm • agitar 10 minutos 	<ul style="list-style-type: none"> • T_{ambiente}= 20-25°C • V_{agitação} >> 500 rpm
3. Adição do sistema de cura	<ul style="list-style-type: none"> • adicionar E à emulsão W/O/W • T= 25°C • V_{agitação} = 500 rpm • agitar 2 minutos 	<ul style="list-style-type: none"> • V_{agitação} >> 500 rpm
	<ul style="list-style-type: none"> • adicionar F à mistura anterior • T= 25°C • V_{agitação} = 500 rpm • agitar 3 minutos 	<ul style="list-style-type: none"> • Hidroperóxido de cumeno com conteúdo activo
Repouso para cura	<ul style="list-style-type: none"> • não agitar • T= 25°C 	
Acabamento	<ul style="list-style-type: none"> • adicionar G • T= 25°C • V_{agitação} = 500 rpm • agitar 5 minutos 	<ul style="list-style-type: none"> • V_{agitação} >> 500 rpm

4 Descrição Técnica e Discussão dos Resultados

4.1 Uso de bases como estabilizantes W/O

4.1.1 Selecção da base e determinação da concentração mínima para estabilização da emulsão W/O

No arranque da produção de Parves segundo a formulação F5, não tinham chegado ainda todas as matérias-primas que entram na etapa de formação da emulsão W/O. Iniciou-se, por isso, um estudo à estabilidade desta emulsão, com base em Horie et al. (1964). Segundo os autores, na preparação de uma emulsão W/O a presença de uma base é importante uma vez que esta reage com os grupos carboxílicos do poliéster formando, na interface água-poliéster, sais de poliéster que actuam como agentes emulsionantes. Para além disso, dizem existir uma concentração mínima de base para que não haja inversão da emulsão W/O para uma emulsão do tipo O/W.

Assim, este estudo teve como objectivos:

1. verificar quais as bases que melhor funcionavam na formação e estabilização da emulsão W/O;
2. verificar experimentalmente qual a concentração mínima de base necessária à formação e estabilização da emulsão W/O;
3. verificar a possibilidade de serem produzidas Parves, em que apenas se utiliza uma base como estabilizante da emulsão W/O.

Para a realização deste estudo, emulsionou-se água em poliéster, sendo a base previamente adicionada ao poliéster. Seguindo-se a metodologia do artigo, prepararam-se emulsões com 40% de água emulsionada.

Todas as emulsões preparadas foram submetidas aos testes:

- Teste 1. Teste de Solubilidade da Emulsão W/O

Consiste em adicionar uma gota da emulsão a água e verificar se esta mantém a sua forma. Se se verificar difusão da gota, isto significa que a emulsão é solúvel em água logo, é do tipo O/W. Se a gota é insolúvel, a sua forma permanece inalterável mesmo com agitação, o que indica que a fase externa é a fase orgânica isto é, a emulsão é tipo W/O, como se pode verificar na Figura 2.

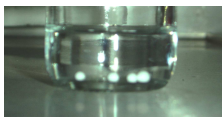


Figura 2. Resultado do teste de solubilidade a uma emulsão W/O. É visível que as gotículas da emulsão W/O permanecem estáveis em água.

- Teste 2. Estabilidade da emulsão a temperatura elevada e incorporação de água durante a cura

Para se verificar a percentagem de água que ficou emulsionada dentro do poliéster, adicionou-se à emulsão preparada 3% (relativamente à fase orgânica) de peróxido de benzoílo (BPO). Aquecendo a 60°C, durante 2 horas, ocorre a reticulação do poliéster com o estireno, pelo que a fase externa endurece. A água que não ficou retida fica à superfície, sendo facilmente removida. Calculou-se a percentagem de água que fica retida no poliéster, na emulsão final, pela expressão:

$$\begin{aligned} \% \text{ água retida no poliéster} &= \frac{\text{massa de água que ficou retida no poliéster}}{\text{massa de água emulsionada}} \\ &= \frac{m_{\text{sólido}} - 0,60 \times m_{\text{sólido}}}{0,40 \times m_{\text{amostra}}} \end{aligned} \quad (4.1)$$

em que, $m_{\text{sólido}}$ é a massa da mistura sólida depois de se retirar a água sobrenadante e m_{amostra} é a massa de emulsão W/O preparada.

As bases utilizadas para se realizar o estudo foram:

- Hidróxido de amónia, NH_4OH : base utilizada na formulação F5;
- Hidróxido de cálcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$: base forte fornecida pela CIN;
- Dietilenotriamina, DETA: base utilizada no processo seguido pela Plascon;
- Trietanolamina, TEA: base que conduz a melhores resultados em Horie et al. (1964);

Foi utilizado o poliéster da Resiquímica, RQ1.

Na tabela 3 apresentam-se os resultados deste estudo em que, para cada base calculou-se a concentração mínima necessária para que não houvesse inversão da emulsão W/O, a concentração de base de facto utilizada e respectiva neutralização do poliéster (ver exemplo de cálculo no Anexo 3), a percentagem de água que, teoricamente se estava a tentar incorporar, resultados ao teste 1 e ao teste 2 e cor da emulsão, no final do teste 2. A concentração mínima vem referenciada em Horie et al. (1964), mas teve de ser recalculada uma vez que os poliésteres têm um índice de acidez diferente.

Tabela 3 - Resultados aos testes 1 e 2 e cor final das emulsões W/O estabilizadas por diferentes bases.

Ensaio	Base			Poliéster	Neutralização n(base)/n(COOH)	% de água que se pretende emulsionar	Teste 1 Solubilidade em água	Teste 2 % água emulsionada	Cor
	Designação	C _{mínima} (mmol/g poliéster)	C _{teste} (mmol/g poliéster)						
wo1	NH ₄ OH	0,28-0,36	0,24	RQ1	0,84	40	Gota desagrega	-	-
wo2			0,5	RQ1	1,69	40		-	-
wo3			0,58	RQ1	2,02	40		-	-
wo6	TEA	0,20-0,25	0,5	RQ1	1,73	40	Gota não desagrega	26	branco
wo7			0,4	RQ1	1,38	40		27	branco
wo8			0,2	RQ1	0,69	40		28	branco
wo9	Ca(OH) ₂	0,15-0,25	0,5	RQ1	1,72	40	Gota não desagrega	28	cinzento
wo10			0,2	RQ1	0,69	40		16	cinzento escuro
wo11	DETA	-	0,5	RQ1	1,76	40	Gota não desagrega	27	amarelo
wo12			0,2	RQ1	0,69	40		28	amarelo escuro
wo13	TEA	0,20-0,25	0,5	RQ1	1,73	40	Gota não desagrega	-	-
wo14	TEA	0,20-0,26	0,5	RQ1	1,73	60	Gota desagrega	-	-
wo15	TEA	0,20-0,26	0,5	RQ1	1,73	60	Gota não desagrega	-	-

Foi realizada microscopia óptica aos ensaios wo7 e wo9 (ver Figura 3).

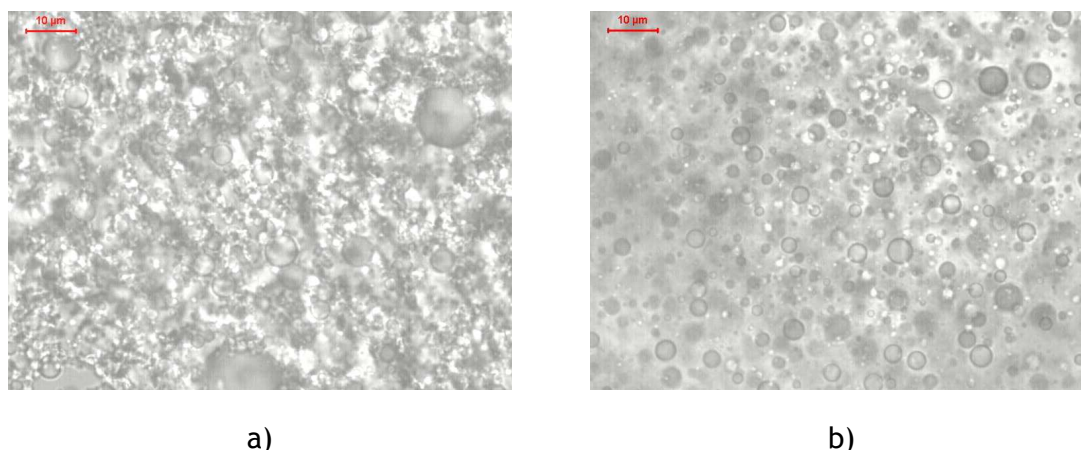


Figura 3- Microscopia óptica das emulsões W/O com a) TEA (Preparação wo7); b) Ca(OH)_2 (Preparação wo9).

A diversidade de tamanhos em ambos os casos é devida à agitação pouco controlada com que inicialmente eram realizados os ensaios. Uma vez preparadas apenas 40g de emulsão em cada ensaio, recorreu-se a um agitador magnético. À medida que a emulsão é preparada há um aumento grande na viscosidade, pelo que no final da preparação havia a necessidade de se terminar a emulsificação através de uma agitação manual.

Foram obtidos resultados semelhantes quando utilizada uma concentração de base de 0,5 mmol/g de poliéster, para a TEA, Ca(OH)_2 e DETA. O facto de apenas serem obtidas percentagens de água incorporada de cerca de 30%, pode ser explicado pelo facto da água que está à superfície do poliéster reticulado, acabar também por evaporar.

Utilizou-se como critério de selecção a cor final obtida. Assim, foi seleccionada a TEA. Além disso, em Dingcong (2002) o monooleato de trietanolamina é apresentado como um tensoactivo comercial, solúvel na fase orgânica e utilizado na estabilização de emulsões W/O.

Prosseguiu-se o estudo, utilizando como base a TEA, na concentração de 0,5 mmol/g poliéster. Poder-se-ia ter utilizado a TEA na concentração de 0,2 mmol/g. No entanto, a percentagem de água a emulsionar na etapa 1 da produção de Parves é de 60%, tendo-se optado pela maior concentração.

Para verificar a aplicabilidade dos resultados a uma maior escala, ou seja para a produção de 1kg de Parves, seguiram-se as etapas:

- Aumentou-se a quantidade de emulsão preparada de 40g para as quantidades da formulação F5 (emulsão wo13). Obteve-se uma emulsão estável;

- Aumentou-se a quantidade de água emulsionada no poliéster de 40% para 60% (emulsão wo14). Logo no teste 1 verificou-se que a gota desagregou. A fase aquosa inicial com a concentração de 0,5 mmol/g poliéster de TEA foi diluída quando se passou dos 40% para os 60% de água. Com o objectivo de eliminar a hipótese de que na preparação anterior houve inversão da emulsão, uma vez que os grupos carboxílicos do poliéster não terão reagido com toda a amina, adicionou-se a TEA ao poliéster antes de se emulsionar a água (emulsão wo15). A emulsão W/O final ficou, de facto, mais estável.

4.1.2 Formulação de PARVES com TEA

Foram realizadas e seleccionadas as produções de Parves mais importantes para discussão. Dada a finalidade das Parves ser a sua incorporação numa tinta decorativa de interior, foram realizados os seguintes ensaios de caracterização (descrição dos métodos no Anexo 4):

- Opacidade Seca (RC) (*Norma NCIN103*);
- Índice de amarelecimento (YI) (*Norma CRGI Método 53*);
- Índice de brancura (WI) (*Norma CRGI Método 53*);
- pH (*Norma NCIN 006*);
- Viscosidade de Brookfield (*Norma NCIN 126*).
- Tamanho médio de partículas (determinado por microscopia óptica);
- Teor de sólidos.

Como teste de avaliação do tipo de emulsão preparada na 1ª etapa, manteve-se o teste 1, de solubilidade em água.

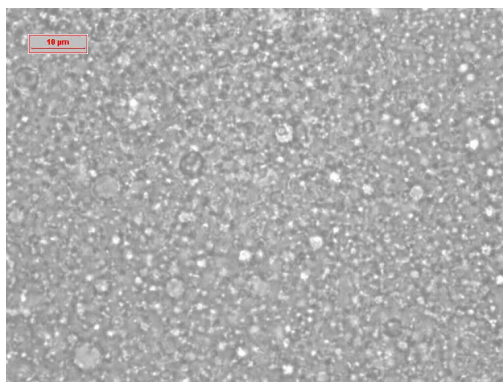
Na tabela 4, são apresentados os resultados dos testes de caracterização das produções de Parves, bem como o local, as alterações mais significativas que foram feitas à formulação F5, o fabricante do poliéster (ver caracterização dos poliésteres no Apêndice 2), a informação relativa à emulsão W/O preparada no ensaio, características das Parves após a cura) e cor final. As imagens de microscopia óptica para determinação do tamanho médio de partícula encontram-se no Anexo 5. Os resultados obtidos são discutidos seguidamente.

Tabela 4. Resultados de formulação de Parves com TEA e observações gerais.

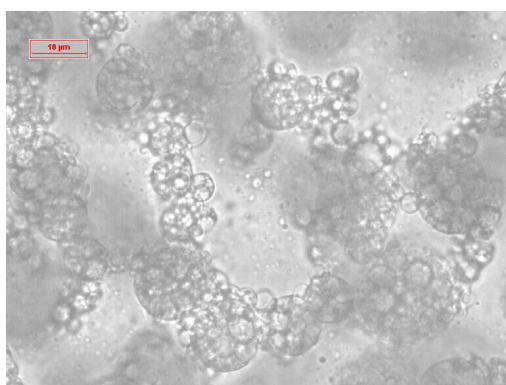
Ensaio	Local	Alterações significativas à formulação	Poliéster	Emulsão W/O				Após cura	Cor	RC (%)	YI (%)	WI (%)	pH	Viscosidade Brookfield	Tamanho médio (µm)	Teor sólidos (%)
				% água incorporada na emulsão W/O	Neutralização n(base)/n(COOH)	Base (concentração, mmol/g poliéster)	Teste 1 Solubilidade em água									
1	FEUP	> TEA na Etapa 1 > Base na fase orgânica	RQ1	60	1.72	TEA (0,5)	a gota não desagrega	> sem separação de fases > cheiro a estireno vestigial > granulosidade	branca	23	7,7	63	6,9	5750	8	13,1
2	FEUP	> TEA na Etapa 1 > Base na fase orgânica > Condições de agitação	RQ1	60	1.72	TEA (0,5)	a gota desagrega	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	FEUP	> TEA na Etapa 1	RQ1	60	1.72	TEA (0,5)	a gota não desagrega	> sem separação de fases > cheiro intenso a estireno	branca	5	8,6	62	-	6250	7	14,2
		> Base na fase orgânica														
		> PVA na Etapa 2														
4	FEUP	> TEA na Etapa 1	RQ1	60	1.72	TEA (0,5)	a gota não desagrega	> separação de fases > cheiro intenso a estireno	branca	6	9,1	60	6,8	13500	14	15,7
		> Base na fase orgânica														
		> concentração de espessante na Etapa 2														
		> PVA na Etapa 2														
5	FEUP	> Base na fase orgânica	RQ1	60	1.72	TEA (0,5)	a gota não desagrega	> sem separação de fases > cheiro a estireno	branca	5	11,3	53	7,6	11500	5	13,9
		> agitação com cowles e pá na														
		> aspecto sedoso														
6	CIN	> TEA na Etapa 1	RQ1	60	1.72	TEA (0,5)	a gota não desagrega	> gelificação > algum cheiro a estireno	branca	-	-	-	-	-	-	-
		> Base na fase orgânica														
		> Condições de agitação														
		> Introduziu-se o agente molhante, anti espuma e divinilbenzeno														

- **TEA como estabilizante da emulsão W/O (produção 1)**

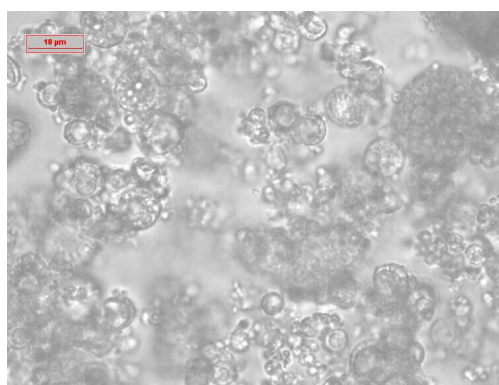
A emulsão W/O preparada ficou muito viscosa, o que é um bom indicativo de estabilidade. Fez-se microscopia óptica a esta emulsão (Figura 4). Quando foi espalhada a produção final em carta, notava-se grande granulidade, que pode ser devido ao facto de se ter utilizado uma agitação baixa, face à viscosidade da mistura.



a) *Ampliação ×1000: Emulsão W/O com gotículas de água de vários tamanhos.*



b) *Ampliação ×1000: Emulsão W/O/W com gotículas vesiculadas de vários tamanhos.*

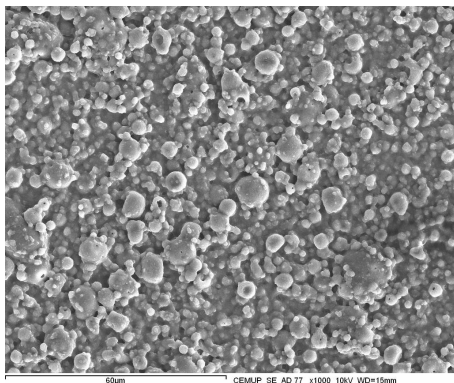


c) *Ampliação ×1000: Emulsão W/O/W com Parves de vários tamanhos, parcialmente curadas*

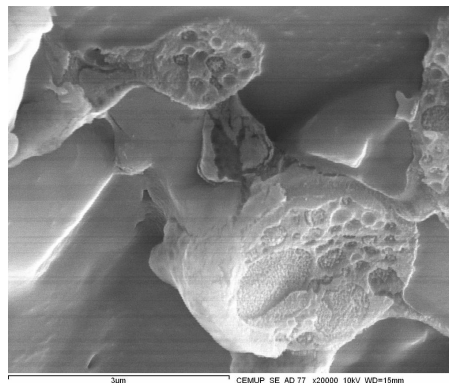
Figura 4. Microscopia óptica às Parves produzidas com TEA como estabilizante da Emulsão W/O.

Notam-se partículas de tamanho homogéneo. Isto dever-se-á ao facto do Emulsionante ser muito fluido, não se conseguindo aplicar a tensão de corte suficiente para que haja a divisão da emulsão W/O em partículas pequenas. Para além disso dever-se-á à dificuldade em processar-se a solução de espessante, que tem uma viscosidade de 76000 cP.

Embora se notem vesículas no interior das partículas na Figura 4c apenas se obteve 23% de RC. No sentido de complementar a interpretação deste resultado, foi realizada microscopia electrónica de varrimento criogénica (cryoSEM) à produção (ver Figura 5).



a) Ampliação $\times 5000$: partículas de vários tamanhos, envolvidas em poliéster não reagido.



b) Ampliação $\times 20000$: vesículas das partículas.

Figura 5 - Análise CryoSEM às Parves produzidas com TEA como estabilizante da Emulsão W/O.

Em ambas as imagens se observa que nem todo o poliéster assumiu a forma de partículas esféricas, obtendo-se uma “massa” que envolve as partículas existentes. Este problema poderá ter a ver com uma incompleta reticulação do poliéster. Esta baixa eficiência de cura é comprovada pelo cheiro a estireno da produção final. Este problema poderá estar relacionado com uma eventual solubilização do poliéster na fase aquosa. Deste modo é importante a comparação das solubilidades em água dos poliésteres da Resiquímica e Plascon (poliéster de Referência). Nesse estudo, descrito no Anexo 6, verificou-se que, com a adição da TEA, a solubilidade do poliéster da Resiquímica aumentou de 0,22% para 0,57%, ainda que adicionada uma quantidade pequena de amina. Os poliésteres Plascon e Resiquímica apresentaram resultados de solubilidade semelhantes. Este resultado é complementado pelo facto de, no cromatograma da análise SEC os dois poliésteres, não existir uma diferença relevante na parte referente às moléculas mais pequenas.

Na técnica de Cryo-SEM a amostra inicial corresponde à dispersão aquosa original. Depois esta é sublimada a uma temperatura de cerca de -95°C durante 60s. A sublimação remove a água da amostra e conserva a estrutura vítrea do material por congelamento, para que os pormenores sejam depois observados. A amostra é fracturada para se observar a sua

constituição interna. Assim, o conteúdo que se vê no interior das vesículas na figura 5b poderá corresponder a gelo não sublimado no interior.

O baixo valor de RC poderá ainda estar associado ao tamanho das vesículas que foram obtidas, na primeira emulsão. O diâmetro de vesículas que é tomado como referência é o das Parves Plascon (Figura 6)

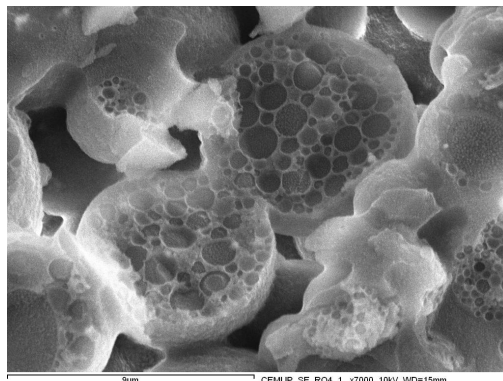


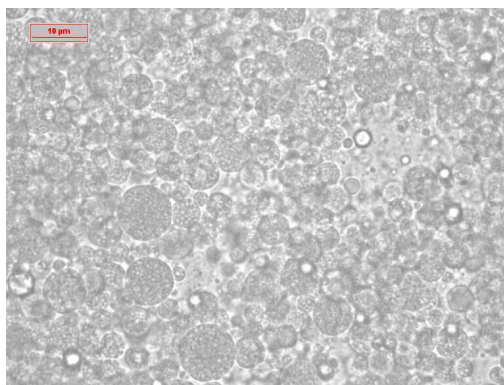
Figura 6 - Ampliação $\times 7000$: vesículas das partículas Plascon.

Na Figura 5b observam-se vesículas com um diâmetro médio de 400 nm, enquanto que na Figura 6 se vêem vesículas com diâmetro médio de 800 nm. Assim poder-se-á não estar a conseguir o efeito de dispersão da luz, para que o filme seja visto com maior opacidade. Relembre-se que nos ensaios referentes ao estudo da utilização de bases como estabilizantes W/O eram obtidas vesículas maiores, uma vez que a agitação era magnética e na final de preparação, manual.

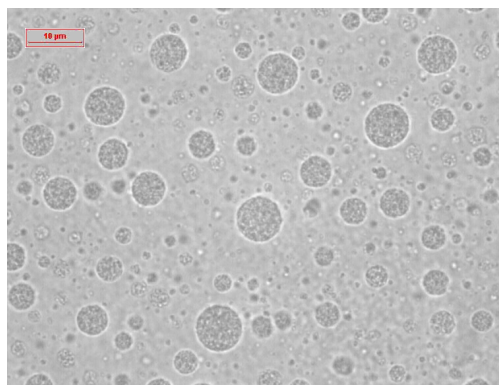
Na produção 2 verificou-se que, depois de formada a emulsão W/O, um tempo de agitação excessivo, levou à inversão da emulsão.

- **Substituição dos estabilizantes da Etapa 2 (produções 3 e 4);**

Substituiu-se o Emulsionante por PVA, com o intuito de perceber se assim se obteriam gotículas de tamanho mais homogêneo e se seria mais fácil de emulsionar a etapa 1 (produção 3). Foi realizada microscopia óptica à emulsão W/O/W, antes e depois de ser adicionado o espessante (Figura 7).



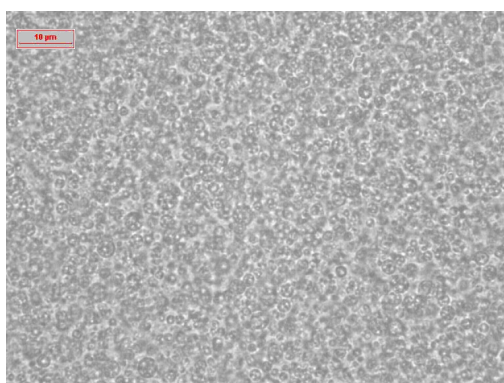
a) Ampliação $\times 1000$: Emulsão W/O/W com gotículas de poliéster emulsionadas em PVA.



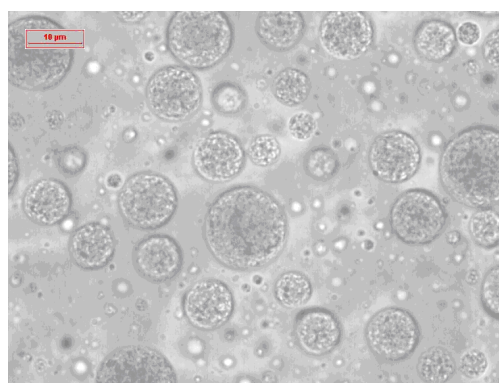
b) Ampliação $\times 1000$: Emulsão W/O/W com gotículas de poliéster estabilizadas pelo PVA e espessante (8%).

Figura 7. Microscopia óptica às Parves produzidas com substituição do Emulsionante por PVA.

Dada a dificuldade de processamento da solução espessante, diminuiu-se a concentração desta solução de 8% para 6%. Manteve-se a substituição do Emulsionante por PVA. Foi realizada microscopia óptica à emulsão W/O/W, antes e depois de ser adicionado o espessante (Figura 8).



a) Ampliação $\times 1000$: Emulsão W/O/W com gotículas emulsionadas em PVA.



b) Ampliação $\times 1000$: Emulsão W/O/W com gotículas estabilizadas pelo PVA e espessante (6%).

Figura 8 - Microscopia óptica às Parves produzidas com substituição do Emulsionante por PVA e diminuição da concentração de espessante.

Dada a dificuldade em manter-se uma agitação que promovesse a formação de partículas com um tamanho médio de 5 μm , na produção 5 implementou-se no veio do agitador um cowles e uma pá de agitação simultaneamente. Para além disso adequou-se a velocidade de agitação à elevada viscosidade, quer da emulsão W/O, quer da emulsão W/O/W. Embora com um tamanho ainda não homogéneo, houve já um melhor controlo no tamanho de partícula, mais próximo dos 5 μm .

- **Introdução de novas matérias-primas na Etapa 1 (produção 6)**

Entretanto, foram obtidos o agente molhante, o anti-espuma e o divinilbenzeno, que fazem parte da formulação original (F5). O que apenas estava em falta era o tensoactivo desta etapa. Havendo a necessidade de diminuir a concentração de amina, dado poder estar a favorecer o aumento de solubilidade do poliéster, prosseguiu-se com estudo da influência de vários tensoactivos, tipo sulfato, na estabilização da emulsão W/O.

4.2 Uso de TENSIOACTIVOS como estabilizantes W/O

4.2.1 Comparação de tensoactivos na estabilização da Emulsão W/O

A natureza do tensoactivo determina o arranjo das fases dispersa e contínua da emulsão. O tensoactivo utilizado na formulação F5 é aniónico e, segundo Dingcong (2002), estabiliza emulsões do tipo O/W. Deste modo, não seria de esperar que fosse utilizado na fase de preparação da emulsão W/O. Respeitando a formulação, todos os tensoactivos incluídos neste estudo são também solúveis em água e estabilizam emulsões do tipo O/W.

Os ensaios foram realizados nas condições:

1. Voltou a utilizar-se a amónia como base estabilizante da Emulsão W/O, na concentração da formulação padrão, isto é, 0,20 mmol/g poliéster;

2. Os tensoactivos utilizados são aniónicos, do tipo sulfato;

3. Testou-se a influência do aumento da concentração de tensoactivo na estabilidade da emulsão.

- 4- Avaliou-se a emulsão formada, realizando o teste de solubilidade (Teste 1) e a percentagem de água incorporada na emulsão (Teste 2), descritos quando do estudo da influência das bases na formação da mesma emulsão. Nestes testes já se pretende a incorporação de 60% de água na emulsão W/O, tal como na formulação F5.

Os resultados são apresentados na tabela 5.

Tabela 5 - Resultados aos testes 1 e 2 e cor final das emulsões W/O estabilizadas por diferentes tensoactivos.

Ensaio	Tensoactivo	Concentração	Poliéster	Base (concentração, mmol/g poliéster)	Neutralização n(base)/n(COOH)	Teste 1	Teste 2
T1	1	padrão	RQ1	Amónia (0,20)	0.69	gota desagrega	-
T2		20%	RQ1	Amónia (0,20)	0.69		-
T3		50%	RQ1	Amónia (0,20)	0.69		-
T4		80%	RQ1	Amónia (0,20)	0.69		-
T5	2	padrão	RQ1	Amónia (0,20)	0.69	gota desagrega	-
T6		20%	RQ1	Amónia (0,20)	0.69		-
T7		50%	RQ1	Amónia (0,20)	0.69		-
T8		80%	RQ1	Amónia (0,20)	0.69		-
T9	3	padrão	RQ1	Amónia (0,20)	0.69	gota não desagrega	25
T10		20%	RQ1	Amónia (0,20)	0.69		23
T11		50%	RQ1	Amónia (0,20)	0.69		24
T12		80%	RQ1	Amónia (0,20)	0.69		23
T13	4	padrão	RQ1	Amónia (0,20)	0.69	gota não desagrega	24
T14		20%	RQ1	Amónia (0,20)	0.69		23
T15	5	padrão	RQ1	Amónia (0,20)	0.69	gota não desagrega	24
T16		20%	RQ1	Amónia (0,20)	0.69		55
T17		20%	RQ1	Amónia (0,20)	0.69		46
T18		50%	RQ1	Amónia (0,20)	0.69		35
T19		50%	RQ1	Amónia (0,20)	0.69		55
T20	6	20%	RQ1	Amónia (0,24)	0.84	gota não desagrega	56
T21		20%	RQ2	Amónia (0,24)	0.84	gota não desagrega	56

Com os tensoactivos 1 e 2, qualquer que seja a concentração de tensoactivo, não se consegue obter uma emulsão W/O final, verificando-se que esta inverte mesmo ante da adição de toda a água.

Com o tensoactivo 3 consegue-se uma incorporação dos 60% de água. No entanto, minutos depois nota-se já que a gota não permanece tão estável em água no teste de solubilidade. Isso pode ser provado com o teste 2 ao se ter verificado que, com o aumento da temperatura, apenas ficava incorporada no poliéster cerca de 25% de água.

O mesmo comportamento foi verificado com o tensoactivo 4. Por não haverem melhorias com o aumento da concentração do tensoactivo, apenas se fizeram os ensaios na concentração padrão e com mais 20% de tensoactivo (Preparações T13 e T14).

A emulsão final W/O obtida com o tensoactivo 6 é bastante estável, permanecendo a gota estável em água durante algumas horas. Além disso, permanece uma elevada percentagem de água emulsionada no teste 2. No entanto, os ensaios para a concentração com mais 20% e 50%, foram realizados em duplicado e não se verificou reprodutibilidade na quantidade de água incorporada no teste 2 (produções T16 e T17, T18 e T19, respectivamente). Isto leva a supor que o tensoactivo, por si só, não conduz à formação de uma emulsão estável.

Optou-se por isso pelas produções T20 e T21, onde é utilizada uma maior concentração de amónia. A emulsão W/O final foi estável e os resultados reprodutíveis, com incorporação de 56% de água (perto dos 60% da formulação). Note-se que o tensoactivo 5 é o único tensoactivo que, tal como o tensoactivo da formulação original, tem um grupo NH_4^+ . Isto pode justificar o melhor comportamento, relativamente aos outros tensoactivos.

4.2.2 Formulação de PARVES com tensoactivo da formulação padrão

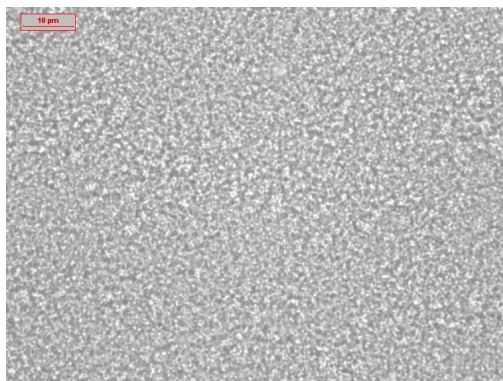
Obtido o tensoactivo da formulação padrão, optou-se por avançar produção de Parves tentando reproduzir fielmente a formulação F5. Na tabela 6 são apresentados os resultados.

Tabela 6 - Resultados de formulação de Parves tensoactivo da formulação padrão e observações gerais.

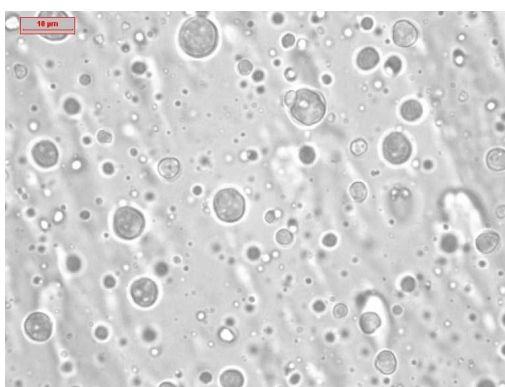
Ensaio	Local	Alterações significativas à formulação	Poliéster	Emulsão W/O					Tensioactivo	Teste 1	Após cura	Cor	RC (%)	YI (%)	WI (%)	pH	Viscosidade Brookkfield	Tamanho médio (µm)	Teor sólidos (%)
				% água incorporada na emulsão W/O	Neutralização n(base)/n(COOH)	Base (concentração, mmol/g poliéster)													
7	FEUP	-	RQ2	60	0,70	NH ₄ OH (0,20)	o da formulação F5	a gota desagrega	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
8	FEUP	> base na fase orgânica > condições de agitação	RQ1	60	0,70	NH ₄ OH (0,20)	o da formulação F5	a gota desagrega	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
9	FEUP	> base na fase orgânica > concentração de base	RQ1	60	0,84	NH ₄ OH (0,24)	o da formulação F5	a gota não desagrega	> sem separação de fases > algum cheiro a estireno > granulidade	branca	18	9,0	59	7,1	10900	10	13,1		
10	FEUP	> Base na fase orgânica > Poliéster Plascon > concentração de base	RQ1	60	0,84	NH ₄ OH (0,24)	o da formulação F5	a gota não desagrega	> sem separação de fases > algum cheiro a estireno	branca	17	8,3	62	6,7	11600	20	12,7		
11	FEUP	> concentração de base > Cura a 10°C	RQ1	60	0,84	NH ₄ OH (0,24)	o da formulação F5	a gota não desagrega	> cheiro a estireno > sem separação de fases	amarela	filme sem opacidade			6,6	72000	3	13,7		
12	FEUP	> concentração de base	RQ1	60	0,84	NH ₄ OH (0,24)	o da formulação F5	a gota não desagrega	> cheiro a estireno menos intenso > sem separação de fases > granulidade	amarela	30	8,1	63	6,7	54000	2	14,0		

- Reprodução da formulação F5 e alterações na etapa 1 (produções 7, 8 e 9)

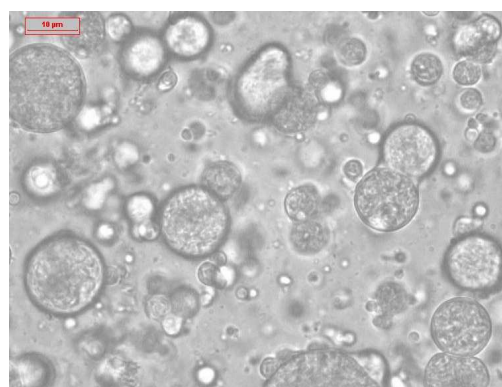
Mesmo com a introdução do tensoactivo (matéria-prima que estava em falta), não foi possível reproduzir a formulação uma vez que, logo na Etapa 1, a emulsão inverteu. Prosseguiu-se com as produções 8 e 9 onde, como já se tinha verificado nos estudos anteriores, se confirmou que, para a maior estabilidade da emulsão, para além de se adicionar a amónia na fase orgânica antes de ser emulsionada a fase aquosa (Produção 8), tem que se aumentar a sua concentração (Produção 9). Foi realizada microscopia óptica a à produção 9.



a) Ampliação $\times 1000$: Emulsão W/O com gotículas de água.



b) Ampliação $\times 1000$: Emulsão W/O/W com gotículas vesiculadas de vários tamanhos.



c) Ampliação $\times 1000$: Emulsão W/O/W com Parves de vários tamanhos, parcialmente curadas

Figura 9 - Microscopia óptica às Parves produzidas com Amónia como estabilizante da Emulsão W/O na concentração de 0,24 mmol/g poliéster (Produção 9).

As gotículas de água obtidas na emulsão W/O têm uma dimensão que estará na ordem dos 100-400 nm, daí não serem visualizadas com nitidez por microscopia óptica. Sendo esta etapa a responsável pela vesiculação das Parves finais, poder-se-á colocar a questão de estarem a ser obtidas vesículas com um tamanho inferior ao necessário para ocorrer a

dispersão da luz e, conseqüentemente, o filme ser opaco ao olho humano. Comparando-se as imagens antes da cura e depois da cura (figuras 9b e 9c), há um aumento de tamanho médio das gotículas vesiculadas. Isto remete para o facto de, não tendo havido uma cura completa, as gotículas vesiculadas terem acabado por coalescer, tornando-se maiores. Na figura 9c é bem visível esse fenómeno de coalescência a decorrer. Em praticamente todas elas nota-se um aumento de tamanho para o dobro.

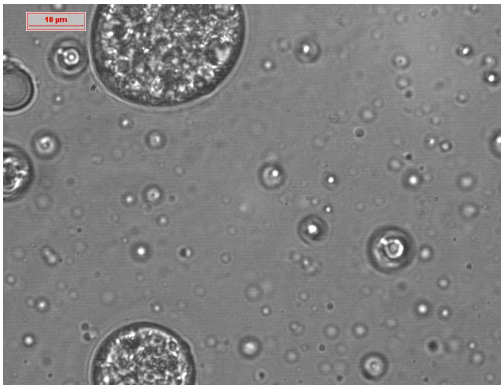
- **Controlo da temperatura de cura (produções 11 e 12)**

Até este ponto, as Parves tinham sido deixadas a curar durante a noite, à temperatura ambiente. Não havendo um controlo da temperatura de cura, a ineficiência desta etapa poderá estar relacionada com um abaixamento significativo da temperatura durante esse período. Assim, realizou-se um ensaio que foi dividido no final em duas partes, colocadas às temperaturas de 10°C (Produção 11) e 25°C (Produção 12), respectivamente. O controlo da temperatura foi possível graças à utilização de reactores encamisados (entretanto adquiridos).

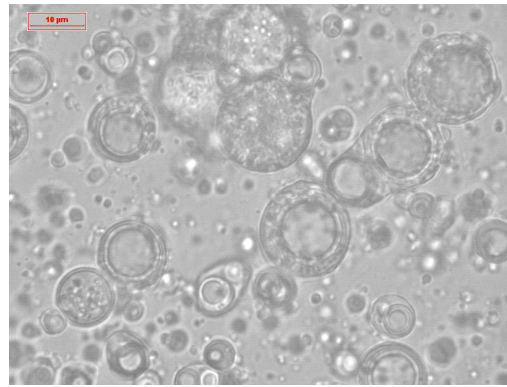
Após a cura, havia um cheiro a estireno mais intenso para a produção curada a 10°C. Isto é uma boa indicação de que, a temperatura mais elevada, a velocidade de cura é maior. Quando espalhadas em filme, as Parves de maior temperatura de cura apresentam uma RC de 30%. Por sua vez, o filme das Parves curadas a 10°C ficou translúcido. De salientar a presença de agregados para a Produção 12. Tendo sido aplicada uma agitação elevada na etapa 2, obtiveram-se gotículas muito pequenas que, com o aumento da temperatura têm tendência para aglomerarem. Note-se, no entanto, que com agitação de corte a aglomeração é eliminada.

4.3 Formulação de Parves com poliéster Plascon

Uma vez que se obtiveram RC baixas com as produções até então realizadas, optou-se por realizar a Produção 10 onde se substitui o poliéster da Resiquímica pelo da Plascon. De notar que nesta produção, embora se tivesse adicionado a amónia à fase orgânica antes de emulsionar a água, manteve-se a concentração de amónia da formulação padrão, isto é, 0,20 mmol/g poliéster. Isto pode ser justificado pelo facto do poliéster que foi utilizado ter um índice de acidez de 18 mg KOH/g, não precisando de uma maior quantidade de base para ser neutralizado. Foi realizada microscopia óptica a esta produção (Figura 10).



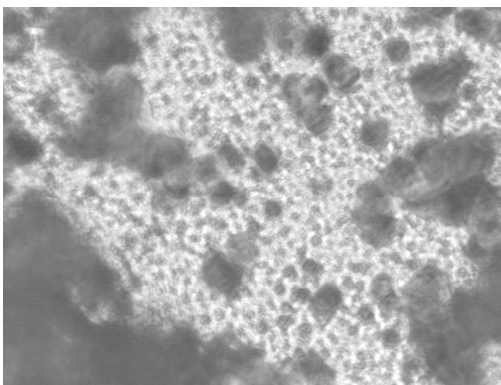
a) Ampliação $\times 1000$: Emulsão W/O/W com gotículas vesiculadas de vários tamanhos.



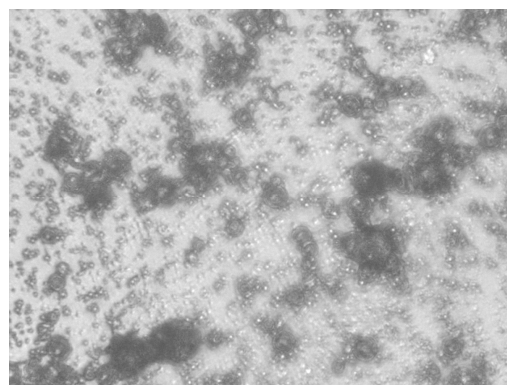
b) Ampliação $\times 1000$: Emulsão após a cura.

Figura 10. Microscopia óptica às Parves produzidas com poliéster Plascon, pela formulação F5.

Comparando as imagens obtidas em microscopia óptica das produções 9 e 10 (Figuras 9 e 10, respectivamente), nota-se que a utilização de poliéster Plascon não trouxe uma melhoria no aspecto, quer das gotículas antes da cura, quer das partículas depois do tempo em que foram deixadas a curar. Em ambos os casos se nota que há uma tendência para a coalescência, o que é um bom indício de uma cura incompleta. Verificando-se de facto esta situação, quando as Parves são espalhadas em filme, não vão ter a rigidez necessária para manterem a sua forma esférica e vesiculada. Isso pode ser confirmado se forem visualizados os filmes secos. Fez-se assim microscopia óptica aos filmes secos das produções 9 e 10 (Figura 11) .



a) Ampliação $\times 400$: massa de Parves coalescidas, produzidas com poliéster RQ2



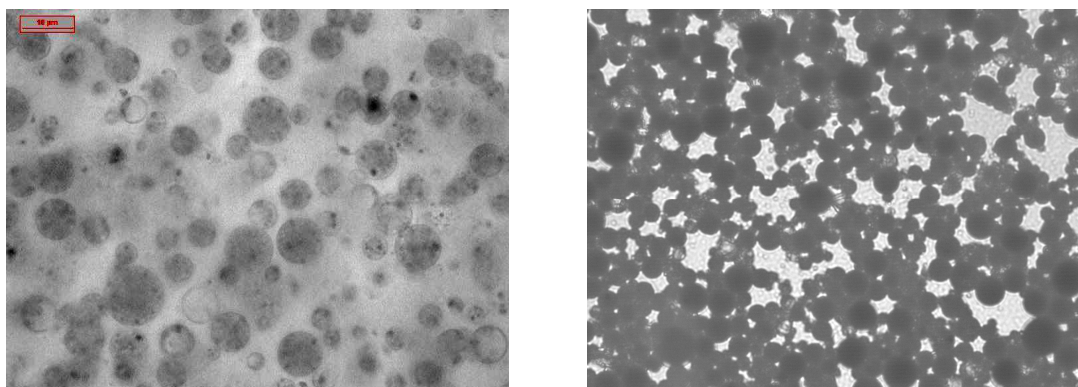
b) Ampliação $\times 400$: massa de Parves coalescidas com poliéster Plascon.

Figura 11. Microscopia óptica dos filmes secos.

Não estando as gotículas de poliéster totalmente curadas, durante a secagem elas coalescem formando-se uma “massa”. Isso é visível na Figura 11a. Além disso, poderá colocar-se a hipótese de que as gotículas de água que estão no interior poderão também coalescer. Estando a camada externa curada, forma-se uma partícula monovesiculada. Este tipo de partículas são visualizadas na Figura 11b. A opacidade conferida por partículas monovesiculadas é inferior à conferida por partículas multivesiculadas. Assim, embora se vejam partículas vesiculadas em filme húmido, os baixos valores de RC das produções 9 e 10 (18% e 17%, respectivamente) dever-se-ão ao facto destas não estarem ainda curadas.

No entanto, é de referir que os filmes húmidos são originalmente transparentes, ganhando alguma opacidade apenas durante a secagem, o que indica a existência de alguma vesiculação persistente após a evaporação da água retida no seu interior.

Todos os resultados de microscopia óptica têm como referência as imagens obtidas das Parves produzidas e enviadas pela Plascon (ver Figura 12).



a) Ampliação $\times 1000$: Parves analisadas em filme húmido

b) Ampliação $\times 400$: Parves analisadas em filme seco

Figura 12 - Microscopia óptica às Parves produzidas com poliéster Plascon, pelo método Plascon.

Estas imagens são resultado de um melhor controlo de tamanho de partícula, bem como de uma cura completa das gotículas vesiculadas. Assim, quando aplicadas em filme seco, estas mantêm a forma esférica.

5 Conclusões

Pretende-se com este projecto que sejam produzidas Parves mediante a formação de uma emulsão W/O, seguida da sua estabilização e cura numa segunda fase aquosa (emulsão W/O/W). A formulação seleccionada para a produção não levou aos resultados de opacidade pretendidos, pelo que foram realizados estudos, etapa por etapa, no sentido de readaptar a formulação e serem compreendidos os problemas que iam surgindo.

A presença de bases na emulsão W/O (água emulsionada na fase orgânica - poliéster e estireno) é essencial à sua estabilização. No entanto, existe uma concentração mínima de base para que a emulsão W/O se mantenha estável.

A TEA, na concentração de 0,5 mmol/g de poliéster estabiliza, por si só, uma emulsão W/O, com 60% de água incorporada.

A agitação magnética e manual da emulsão W/O leva a tamanhos de vesículas de água muito heterogêneos, que podem ir até os 10 µm. Com agitação mecânica conseguem-se tamanhos mais homogêneos, na ordem dos 400 nm.

A adição de base aumenta a solubilidade do poliéster na fase aquosa. O poliéster da Plascon, com um ano de duração, apresenta valores de solubilidade em água, distribuição de pesos moleculares e grupos funcionais semelhantes ao poliéster da Resiquímica.

A inclusão de um tensoactivo na concentração da formulação, como estabilizante da emulsão W/O, possibilita a diminuição da concentração de base utilizada. A emulsão W/O é estável com a concentração padrão do mesmo e com um aumento de 20% de NH₄OH. A emulsão W/O torna-se mais estável com a adição do NH₄OH à fase orgânica, antes da fase aquosa ser emulsionada.

Substituindo do emulsionante por PVA, a emulsão W/O/W não apresenta partículas visíveis a olho nu, mas há formação de maior quantidade de espuma. A emulsão W/O/W é estável e com a morfologia pretendida, isto é gotículas esféricas e vesiculadas. No entanto, após a cura, o filme é translúcido (sem opacidade).

A diminuição da concentração de espessante de 8% para 6% leva a uma separação de fases durante o período de cura pela diminuição de individualização das gotículas formadas.

A concentração de espessante de 8% dificulta o processamento de Parves, dado apresentar uma viscosidade elevada.

São obtidos valores de RC baixos para as Parves produzidas com poliéster da Resiquímica e Plascon, mediante a formulação F5 (18% e 17%, respectivamente).

Assim, obtidos resultados semelhantes com a utilização dos poliésteres da Plascon e Resiquímica, não podem ser retiradas conclusões relativamente à optimização que poderia ser feita a ponto de se obterem Parves com as características desejadas.

Embora sejam obtidas partículas vesiculadas antes da cura, a aplicação em filme seco confirma os baixos valores de RC, pela existência de uma massa de partículas coalescidas.

A microscopia óptica revelou ser uma técnica que permite acompanhar as várias etapas do processo, avaliando-se o tipo de emulsão formada, bem como a sua estabilidade, quer pelo tamanho de gotículas, quer pela presença de agregados. A análise cryoSEM, embora permita uma visualização mais pormenorizada do interior das Parves é uma técnica dispendiosa.

O estudo gradual da formulação de Parves possibilitou compreender a influência das matérias-primas, as condições de agitação e temperatura nas etapas intervenientes. Assim, embora não atingido o objectivo de serem produzidas Parves com as características pretendidas, as conclusões que foram sendo retiradas durante a realização deste projecto não só permitiram compreender melhor a produção de Parves, como também serão úteis na interpretação de novos resultados.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objectivos Realizados

Os objectivos realizados neste trabalho foram:

- Interpretação do mecanismo de estabilização da emulsão W/O;
- Obtenção de emulsões W/O que incorporem 60% da água após a cura;
- Alteração da formulação de Parves, obtendo-se emulsões W/O/W, com a morfologia pretendida.

Não atingido o objectivo de serem produzidas Parves com as características pretendidas, a realização de um estudo detalhado da formulação de Parves possibilitou compreender as várias etapas envolvidas no processo e conseqüentemente, servir de sustentação ao trabalho subsequente de desenvolvimento do processo de produção de Parves.

6.2 Limitações e Trabalho Futuro

As conclusões que foram retiradas ao longo do projecto foram determinantes na construção de um planeamento futuro. Seria importante:

- Obter vesículas com diâmetro médio de 800 nm (diâmetro das Parves Plascon). Isso implicará voltar à emulsão W/O e realizar um estudo à influência do sistema estabilizante e da agitação, no tamanho das gotículas emulsionadas, verificando de que forma influenciam os valores de RC;
- Obter uma emulsão W/O/W mais estável e processável. Para isso, serão substituídos os estabilizantes da etapa 2. Assim, insistir-se-á na substituição do Emulsionante pelo PVA e utilizar-se-á espessante com menor peso molecular. A obtenção de uma dispersão menos viscosa, deverá permitir uma maior reprodutibilidade no seu processamento.
- Uma vez que o processo de cura não parece estar a ocorrer de forma eficiente, estudar formas de o otimizar, tais como:
 - otimizar das quantidades de iniciador e catalisador;
 - usar outros sistemas iniciadores;
 - otimizar e controlar a temperatura de cura.

6.3 Apreciação final

A produção de Parves tinha já sido o tema do meu projecto de final de curso, no âmbito da disciplina de Projecto de Investigação. Durante um ano foi tentada a produção de Parves mediante o processo proposto pela Plascon. No entanto, este processo revelou-se pouco robusto, com a agravante de que a forma como era desenvolvido, tornava difícil a tarefa de serem interpretados os resultados.

Reiniciar o estudo da produção de Parves mediante o processo adoptado neste projecto foi, e continua a ser, mais motivador. Embora demorada a obtenção de Parves com as características finais pretendidas, estudar o processo etapa por etapa, permite ganhar confiança na tomada de novas decisões e acredito que será preponderante na chegada ao problema crítico. Além disso, todas as conclusões que vão sendo tomadas servirão como sustentação ao trabalho subsequente de desenvolvimento do processo de produção de Parves.

Da mesma forma, o modo como o projecto tem sido abordado tem contribuído, de forma positiva, para a aquisição e consolidação de conhecimentos relacionados com a formação e estabilização de emulsões, síntese e cura de poliésteres e métodos instrumentais de análise.

Referências

- Beresford and Willy (1982) - Beresford, M.; Willy, B., “Polyester resin granules and process”, US4321332 patent, 1982.
- Dingcon (2002) - Dingcong, W. “A Study of Identifying the Emulsion Type of Surfactant: Volume Balance Value”, Journal of Colloid and Interface Science, 247, (2002), 389-396.
- Engelbrecht et al. (2006) - Engelbrecht, J.; Wet-Roos D.; Smit A.; Cooray B., “Vesiculated polymer particles”, US2006111474 patent, 2006.
- Geoffrey and Hodge (1982) - Geoffrey W.; HODGE J., “Bead polymerization process”, US4363888 patent, Tioxide group Ltd, 1982.
- Horie et al (1964) - Horie, K.; Mita, I.; Kambe, H.; “Copolymerization of unsaturated polyester with styrene in inverted solution”, Journal of Applied Polymer Science, 2 (1967) 57-71.
- Perrins et al. (1995)- Perrins, N.; Kelly, M., “Vesiculated polymer beads” ; US5470887 patent, 1995.
- Ritchie et al. (2003) - Ritchie P.; Serelis, A., US2003040557 patent, “Vesiculated polyester granules”, 2003.
- Viscotek (2006): “Viscotek™, Setting and Standard for GPC”, Complete guide for GPC/SEC/GFC instrumentation and detection technologies, Viscotek corporation, U.S.A, 2006.

Anexo 1 Estudo Bibliográfico

Tabela 7 - Matérias-primas e respectivas quantidades utilizadas na produção de Parves mencionada patentes e projectos antigos.

Formulação	F1	F2	F3	F4	F5
Matérias-Primas	Perrins et al. (1995)	Ritchie et al. (2003)	Ferguson et al. (1989)	Relatório interno CIN	Relatório interno CIN
Água	71.20	33.98	30.88	152.94	152.94
Tensioactivo	2.80	2.21	15.95	1.67	1.67
Agente molhante	-	-	-	0.11	0.11
Anti-espuma	0.14	0.16	0.16	0.22	0.22
TiO ₂	98.20	90.41	106.01	-	-
Água	20.00	42.80	10.29	-	-
Hidróxido de Amónia	-	-	-	2.12	2.12
Poliéster	80.40	74.12	86.86	76.43	76.43
Estireno	44.60	41.20	48.17	22.95	22.95
Óxido de magnésio	0.44	0.39	0.45	0.89	0.89
Perbenzoato de terc butilo	1.00	0.93	-	-	-
Espessante	79.90	73.68	41.17	383.37	383.37
Emulsionante	46.60	42.94	61.75	339.3	339.3
Água	302.20	108.19	323.94	-	-
Tensioactivo	-	-	1.03	-	-
Água	225.60	164.84	247.01	1.42	1.42
Água	-	218.02	-	1.42	1.42
DETA	0.50	0.46	0.51	0.3	0.3
FeSO ₄ .7H ₂ O	0.03	-	-	0.03	0.03
Hidroperóxido de terc-butilo	1.00	-	-	-	-
Hidroperóxido de Cumeno	-	-	2.06	0.84	0.56
FeSO ₄	0.03	0.03	-	-	-

Anexo 2 Cálculos para determinação da concentração mínima de base

A neutralização do poliéster é calculada com base no índice de acidez do poliéster e na concentração de base adicionada.

Através do índice de acidez, calcula-se o número de moles de grupos carboxílicos do poliéster através da expressão:

$$n_{COOH} = \frac{I.A.}{M_{KOH}} \times (100 - \%Estireno) \times 10^{-3} \times m_{poliéster} \quad (3.1)$$

em que, $I.A.$ é o índice de acidez em mg KOH/g, $M(KOH)$ é a massa molar do KOH, em g/mol, $\%Estireno$ é o conteúdo em estireno no poliéster e $m_{poliéster}$ é a massa de poliéster utilizada no ensaio.

Calcula-se depois o número de moles da base adicionada através da expressão:

$$n_{base} = \frac{m_{base}}{M_{base}} \quad (3.2)$$

A neutralização é dada pela expressão:

$$Neutralização = \frac{n_{base}}{n_{poliéster}} \quad (3.3)$$

Anexo 3 Métodos e Procedimentos utilizados na caracterização de Parves

3.1 Determinação do pH - NCIN 006

Este método consiste na determinação do pH através de uma medição electrométrica, utilizando um eléctrodo de vidro como sensor.

A temperatura das tintas deverá ser 23°C e o equipamento deverá estar calibrado com uma solução tampão alcalina (pH=10).

3.2 Determinação da Opacidade Seca- NCIN103

As medições da opacidade de um filme de tinta ou poder de cobertura são avaliadas em termos de RC (expressa em percentagem).

O método consiste na aplicação de um filme de tinta de 100 µm de espessura numa carta de RC. As aplicações são efectuadas numa mesa de vácuo.

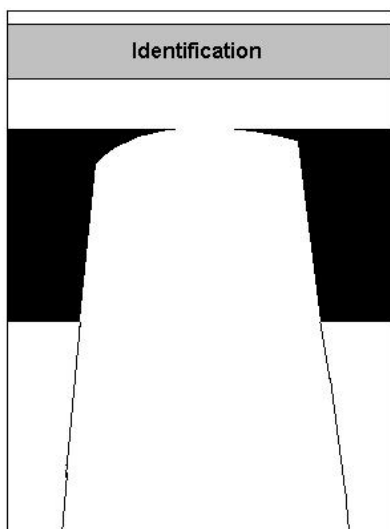


Figura 13 - Carta da Aplicação

A luz reflectida é medida por um espectrofotómetro com comprimentos de onda compreendidos entre 400 e 700 nm. Para cada formulação são aplicadas cinco cartas e, para carta, são efectuadas cinco leituras de opacidade.

3.3 Índice de Brancura e Amarelecimento - CRGI 53

O método consiste na aplicação de um filme de tinta de 200 µm de espessura numa carta de RC. As aplicações são efectuadas numa mesa de vácuo. Para cada formulação são aplicadas cinco cartas e, para carta, são efectuadas cinco leituras no espectrofotómetro.

3.4 Tamanho médio de partículas

Determinado por microscopia óptica e análise de imagem. Foi utilizado um Microscópio Óptico Leica DM LB, com câmara Leica DC100 e objectivas com uma ampliação de 100x, 400x e 1000x. O software de análise de imagem é o Leica Qwin.

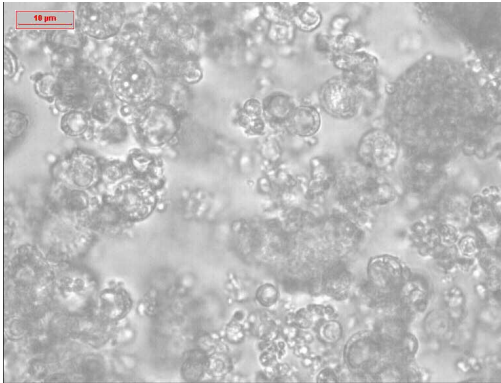
3.5 Teor de sólidos

Pesou-se cerca de 1 grama de amostra de Parves para uma placa de determinação de sólidos previamente pesada. A placa foi introduzida em estufa a 120°C durante 1 hora. Por diferença de pesos determina-se a quantidade de sólidos após secagem. Calcula-se o teor de sólidos. A análise é feita em triplicado para cada amostra.

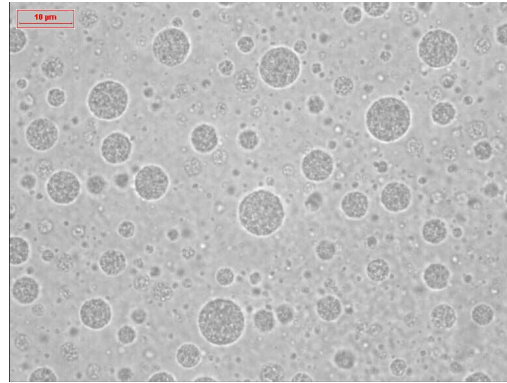
3.6 Viscosidade de Brookfield

Determinada a 23°C, com velocidade de agitação de 20 rpm. Seleccionar o rotor apropriado, de forma que nenhuma medição corresponda a menos de 20% ou a mais de 95% da escala de leitura. Calcular viscosidade multiplicando o valor lido na escala pelo factor da escala fornecida com o equipamento.

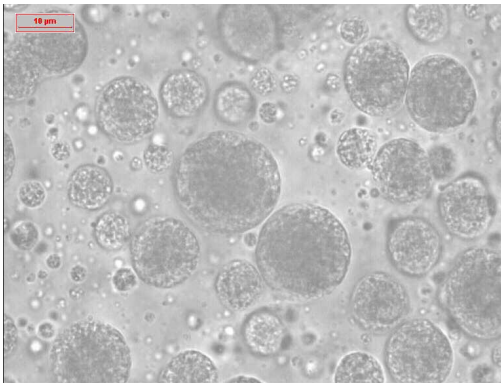
Anexo 4 Microscopia óptica: determinação do tamanho médio de partícula



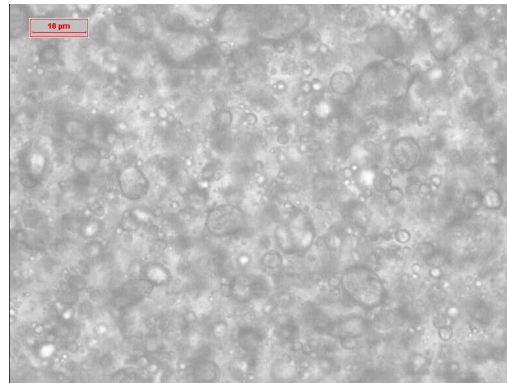
a) Produção 1



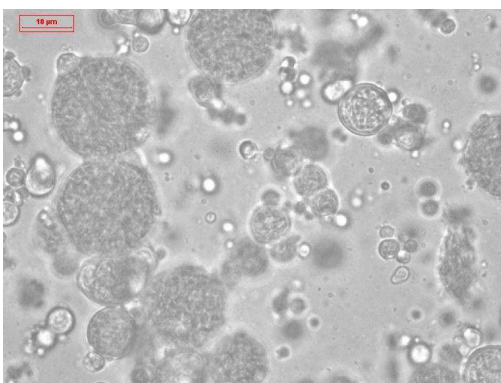
b) Produção 3



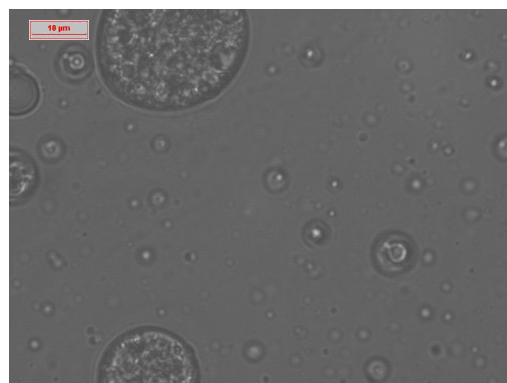
c) Produção 4



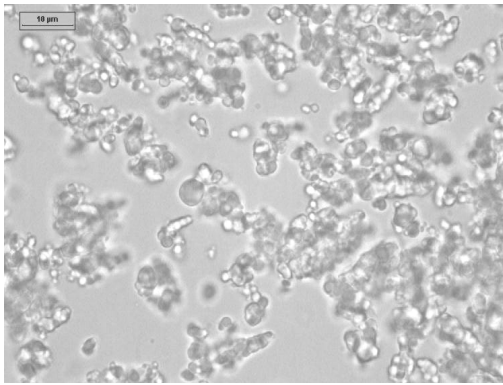
d) Produção 5



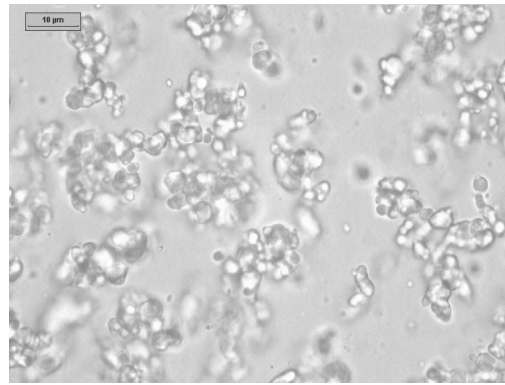
e) Produção 9



f) Produção 10



g) Produção 11



h) Produção 12

Figura 14 - Microscopia óptica às Parves, após o período de cura para determinação do tamanho médio de partícula.

Anexo 5 Comparação dos Poliésteres Resiquímica e Plascon

5.1 Solubilidade em água

Estes ensaios foram realizados, seguindo-se o procedimento:

- Promoveu-se a mistura do poliéster e água, durante 1 hora;
- Deixou-se repousar até completa separação de fases;
- Recolheu-se 20 ml da fase sobrenadante (água com poliéster e estireno dissolvidos);
- Deixou-se evaporar a água e o estireno solubilizado da amostra recolhida, colocando-a numa placa de aquecimento, à temperatura de 130°C;
- Deixou-se arrefecer e pesou-se;
- Colocou-se 1 hora na estufa a 150 °C para garantir que todo o estireno evaporou, ficando apenas como resíduo o poliéster;
- Deixou-se arrefecer e voltou-se a pesar.

A Solubilidade corresponderá à percentagem mássica de resíduo, na amostra retirada da fase sobrenadante.

Na tabela 11 apresentam-se os resultados do estudo em que, para cada ensaio se especifica a temperatura a que foi realizado, as massas de água e poliéster misturadas, o tipo e quantidade de base adicionada e os resultados de solubilidade.

Tabela 11. Resultados de Solubilidade dos poliésteres Plascon e Resiquímica em água.

Ensaio	T(°C)	m _{água} /m _{poliéster} (g/g)	Base adicionada	C _{base} (mmol/g poliéster)	Solubilidade em água (%)	
					Plascon	RQ1
S1	19	1	-	-	0,37	0,22
S2	60	1	-	-	1,36	1,38
S3	60	2	-	-	0,85	0,86
S4	20	1	NH ₄ OH	0,0004	0,20	0,07
S5	20	1	TEA	0,01	0,58	0,57

Nos ensaios S2 e S3 tinha-se como objectivo verificar a influência da temperatura na solubilidade do poliéster em água. Dada a semelhança dos resultados em S1 e S2 entre os dois poliésteres, no ensaio S3 adicionou-se o dobro de água no sentido de eliminar a hipótese de que estaria a haver saturação da água, quando se misturavam as mesmas quantidades de poliéster e água. No entanto, a semelhança de solubilidade dos poliésteres manteve-se.

Nos ensaios S4 e S5 teve-se como objectivo verificar o aumento da solubilidade dos poliésteres em água, na presença da amónia e da TEA. Sabe-se que as bases são estabilizantes de emulsões W/O, pelo que uma ligeira agitação manual para promover o contacto de fases, favorece a emulsificação da água no poliéster (o que é verificado pela cor branca da mistura como mostra a Figura 15. Foram, no entanto, também retiradas amostras da fase sobrenadante e prosseguida a análise. Em todos os ensaios se verifica que a solubilidade do poliéster Plascon é semelhante ao poliéster da Resiquímica.



Figura 15 - Poliéster parcialmente emulsionado na fase sobrenadante.

5.2 Comparação dos pesos moleculares

A análise SEC (Size Exclusion Chromatography) possibilita a determinação do peso molecular dos poliésteres. As colunas cromatográficas utilizadas estavam cheias com gel de poliestireno. Devido ao seu tamanho, as maiores moléculas do polímero não cabem dentro dos poros do enchimento e eluem mais rápido que as pequenas moléculas, que ficam retidas (Viscotek, 2006). O equipamento utilizado é da marca Viscotek, modelo 270, com tri-deteção (refractometria, viscosimetria e dispersão de luz laser). Na Figura 16 apresenta-se o resultado SEC realizado aos poliésteres da Resiquímica e Plascon.

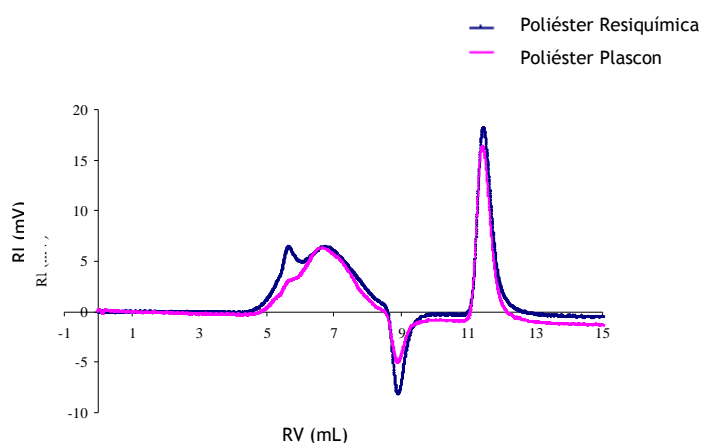


Figura 16 - Cromatograma com resultados SEC realizados aos poliésteres da Resiquímica e Plascon.

Não existe uma diferença relevante na parte do cromatograma referente às moléculas mais pequenas. Isto leva a supor que os poliésteres terão uma solubilidade em água semelhante. Além disso o poliéster da Resiquímica parece ter mais moléculas maiores, o que é dado pela diferença dos dois picos iniciais.

Foi obtido um peso molecular médio de 5174 para o Poliéster Plascon e 5320 para o poliéster da Resiquímica. No entanto a coluna utilizada está calibrada para um peso molecular médio máximo de 5000, pelo que poderão existir erros associados ao facto de se estar a trabalhar perto do limite da coluna.

5.3 Análise FTIR

O Equipamento em que foram feitas as análises FTIR foi um espectrofotômetro “Perkin Elmer- Spectrum 100 FT-IR Spectrometer”, utilizando um acessório ATR com um cristal de Seleneto de Zinco de reflexão simples.

Os resultados FTIR apresentados na Figura 17 demonstram que os dois poliésteres têm os mesmos grupos funcionais, o que é indicado pela presença de bandas nas mesmas zonas do espectro. Da mesma forma, a intensidade semelhante das bandas indica que esses grupos funcionais estarão presentes na mesma proporção, nos dois poliésteres. No entanto, poderão existir grupos diferentes que não se conseguem identificar por estarem sobrepostos por outras bandas.

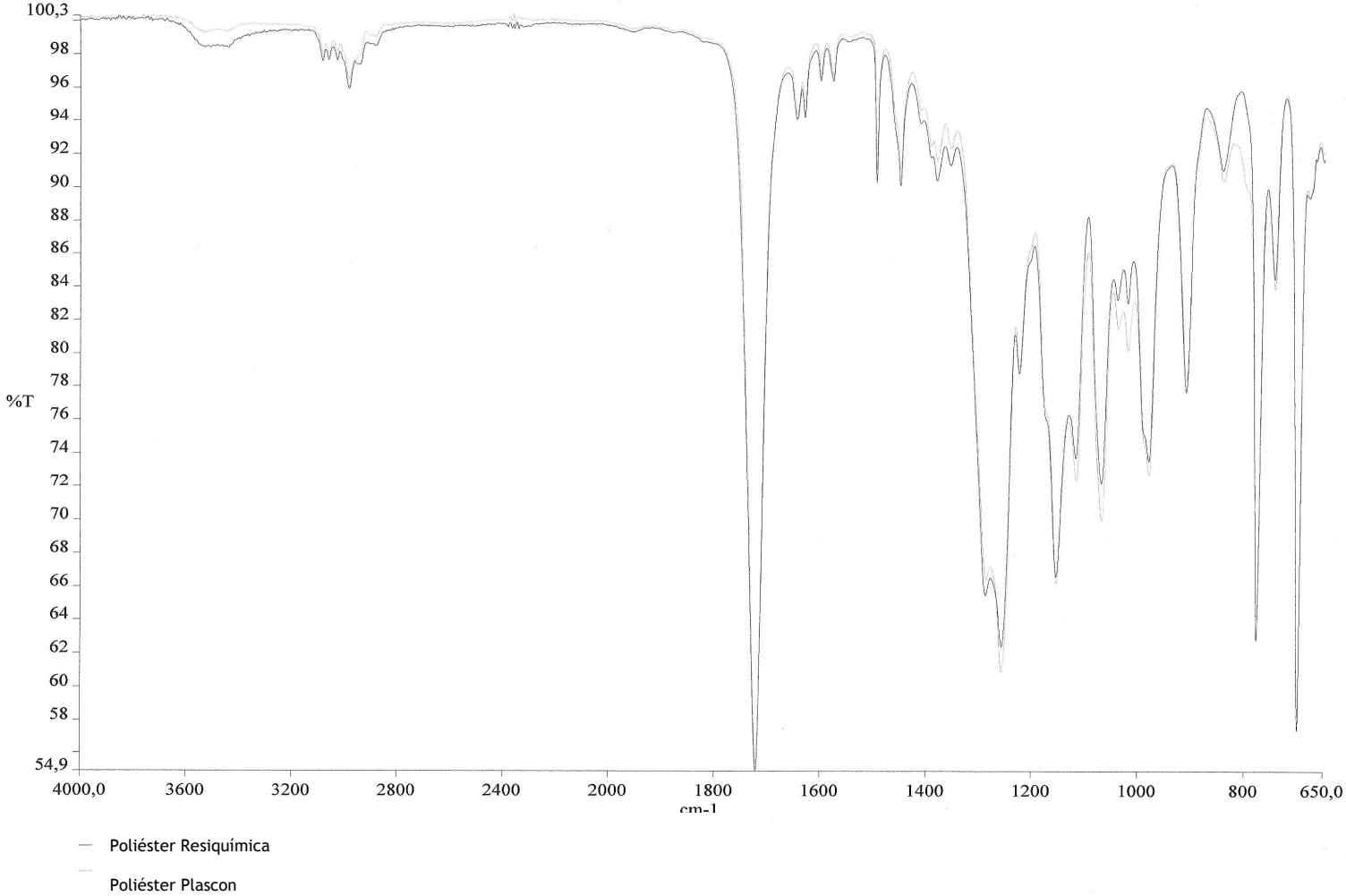


Figura 17 - Resultados da análise FTIR dos poliésteres da Plascon e Resiquímica.