isec
Engenharia

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA E BIOLÓGICA

DEFINITIVO

Emulsões aquosas de derivados de colofónia — Produção e caracterização

Autor

Isa Beatriz Domingos Ingrez

Orientadores

Doutor Belmiro Pereira Mota Duarte

Doutora Paula Cristina Nunes Ferreira

INSTITUTO POLITÉCNICO DE COIMBRA

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE COIMBRA

Coimbra, dezembro de 2022

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E BIOLÓGICA

Emulsões aquosas de derivados de colofónia — Produção e caracterização

Relatório de Estágio de Natureza Profissional para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e Biológica

Autor

Isa Beatriz Domingos Ingrez

Orientadores

Doutor Belmiro Pereira Mota Duarte

Doutora Paula Cristina Nunes Ferreira

Supervisor na empresa Kemi Pine Rosins Portugal, S.A.

Engenheiro Davide Gameiro

Coimbra, dezembro de 2022

INSTITUTO POLITÉCNICO DE COIMBRA

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE COIMBRA

AGRADECIMENTOS

O meu profundo agradecimento à minha família e a todos os que contribuíram para a elaboração deste trabalho.

RESUMO

Neste documento reporta-se o trabalho desenvolvido no âmbito do estágio curricular integrado na unidade curricular de Estágio do Mestrado em Engenharia Química e Biológica. Os principais objetivos foram desenvolver e otimizar formulações para a produção de emulsões aquosas de derivados de colofónia e respetiva caracterização físico-química. Os diferentes tipos de resinas derivadas da colofónia têm como principal aplicação técnica a produção de adesivos, onde atuam como agentes de aderência específica. No mercado atual surgem oportunidades de redefinição de estratégias e desenvolvimento de novos produtos que apresentem vantagens do ponto de vista de perigosidade e impacto ambiental, sem que com isso se degrade o seu desempenho em termos de aderência. Neste âmbito, salientam-se os adesivos produzidos à base de água, isentos de solventes orgânicos. Neste caso, a produção do adesivo de tipo "sensível à pressão" é conseguida pela mistura de uma dispersão aquosa de resina com uma dispersão aquosa de polímeros (acrílico, látex ou outro) — isto é, os ingredientes utilizados na formulação do adesivo já se comercializam e utilizam-se na forma de dispersões aquosas.

O trabalho prático foi realizado em três etapas. Na primeira, fundamentalmente de *screening*, procedeu-se à produção em escala piloto e caracterização de nove dispersões aquosas de acordo com o plano de experiências definido, das quais três formulações foram selecionadas para analisar mais aprofundadamente na etapa seguinte — correspondente à otimização. O método de avaliação teve por base um modelo de decisão multicritério que associa a teoria do valor esperado conjugada com funções perda de qualidade que medem o desempenho das amostras relativamente a cada um dos objetivos individuais (teor de sólidos, pH, viscosidade e tamanho médio de partícula). Na segunda etapa, desenvolveram-se testes de otimização das dispersões aquosas previamente selecionadas quanto ao seu cumprimento dos requisitos de qualidade face às especificações técnicas definidas para o produto. Estes testes permitiram obter dispersões otimizadas satisfatórias para cada formulação. A terceira etapa visou analisar a estabilidade das amostras anteriores em cenários de replicação. Realizaram-se réplicas das dispersões otimizadas a fim de concluir acerca da replicação das formulações desenvolvidas bem como das suas propriedades. O trabalho desenvolvido enquadra-se na visão estratégica de crescimento da Kemi Pine Rosins Portugal, S.A. e, naturalmente, a informação gerada e apresentada neste documento é propriedade intelectual sujeita a sigilo profissional.

Palavras-Chave: colofónia, derivados de colofónia, emulsões, dispersões aquosas de resina, surfactante

ABSTRACT

This thesis describes the work carried out during the industrial placement required to obtain the title of Master in Chemical and Biological Engineering. The main objectives were to develop and optimise formulations for the production of aqueous emulsions of rosin derivatives and their physicochemical characterisation.

The different types of resins derived from rosin are mainly applied in adhesives, where they act as specific adhesion agents (*tackifiers*). In the current market, opportunities arise to redefine strategies and develop new products that present advantages in terms of safety and environmental impact, without impairing their adherence performance, *e.g.,* water-based adhesives, which are an organic solvent-free solution. The production of water-based pressure-sensitive adhesives is achieved by mixing an aqueous dispersion of resin with an aqueous dispersion of polymers (acrylic, latex or other) – *i.e.*, the ingredients used in the formulation of the adhesive are commercially available as aqueous dispersions.

The practical work was carried out in three stages. In the first stage, (1) *screening*, nine aqueous dispersions were produced on a pilot scale plant and characterized according to a pre-defined experiment plan, of which three formulations were selected for further analysis in the next step – (2) *optimisation*. The evaluation method was based on a multi-criteria decision model that associates the expected value with quality loss functions, which measures the performance of the samples in respect to the individual control parameters (solids content, pH, viscosity and particle size). In this second stage, optimisation tests were carried out on the three selected aqueous dispersions against the product's quality requirements, described in its technical specification. This resulted in optimised dispersions for each formulation. The third stage, (3) *replication*, aimed to analyse the stability of the previous samples in repetition scenarios. Replicas of the optimised dispersions were produced in order to conclude about the replication of the developed formulations as well as their properties. The work developed at Kemi Pine Rosins Portugal, S.A.'s laboratory environment and disclosed herein fits the strategic vision of the company's growth and, naturally, the information generated and presented in this document is protected by Kemi Pine Rosins Portugal, S.A. intellectual properties rights.

Keywords: colophony, rosin derivatives, emulsions, waterborne tackifier resins, resin dispersions, surfactant

ÍNDICE

Capítulo 1 ─ INTRODUÇÃO 1
1.1 – Objetivos específicos do desenvolvimento do trabalho de estágio 3
1.2 – Organização do relatório 4
1.3 – Apresentação da empresa 5
1.4 – Enquadramento histórico da indústria resineira 8
1.5 – Contextualização do problema e oportunidade 11
Capítulo 2 — ENQUADRAMENTO TEÓRICO 17
2.1 – Produção de colofónia (1ª Indústria) 17
2.1.1 – Propriedades químicas da colofónia 18
2.1.2 – Aplicações técnicas 20
2.2 – Produção de derivados de colofónia (2ª Indústria) 21
2.2.1 – Aplicações técnicas 24
2.3 – Fundamentos das emulsões aquosas de resina 24
2.3.1 – Surfactantes 26
2.3.2 – Aplicação técnica em adesivos do tipo PSA 30
2.4 – Produção de emulsões de resina 34
2.4.1 – Reflexão 38
2.5 – Métodos de caracterização de propriedades físico-químicas 41
2.5.1 – Colofónia 41
2.5.2 – Derivados de colofónia 43
2.5.3 – Emulsões aquosas de derivados de colofónia 44
2.6 – Planeamento de experiências fatorial 47
2.7 – Medidas de desempenho da qualidade 50
2.8 – Método da soma pesada aplicado à construção de uma medida de desempenho global 55
Capítulo 3 — SERVIÇO CONTROLO DE QUALIDADE 59
Capítulo 4 — PRODUÇÃO DE EMULSÕES AQUOSAS DE RESINA 64
4.1 – Descrição do sistema 64
4.2 – Planeamento e metodologia 66

4.2.1 – 1ª Fase 66
4.2.2 – 2ª Fase 69
4.2.3 – 3ª Fase 71
4.3 – Produção e avaliação das combinações 73
4.4 – Otimização das formulações 77
4.4.1 – Dispersão A1 77
4.4.2 – Dispersão A2 80
4.4.3 – Dispersão B2 82
4.5 – Replicação das formulações 83
Capítulo 5 — CONSIDERAÇÕES FINAIS 90
5.1 – Oportunidades de trabalho futuro 92
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 94
ANEXOS 100

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Apresentação dos principais derivados de colofónia produzidos na Pine Rosins Portugal. 6
Figura 1.2 – Fluxograma geral do processo produtivo da Kemi Pine Rosins. 7
Figura 1.3 - Produção global de resina por fonte desde 2016. 10
Figura 1.4 - Mercado dos adesivos à base de água: taxa de crescimento anual composta por região, para o período de previsão 2020-2025. 12
Figura 1.5 - Mercado dos adesivos à base de água: dinâmica por aplicação (bilhão USD), para o período de previsão 2021-2030. 13
Figura 1.6 - Mercado das dispersões aquosas de resina: valor de mercado e taxa de crescimento anual composta, para o período de previsão 2020-2027. 14
Figura 1.7 - Mercado de dispersões aquosas de resina: participação por tipo e aplicação, 2019. 14
Figura 2.1 - Esquematização da cadeia de valor para produzir colofónia em Portugal. 18
Figura 2.2 - Representação da descendência e estrutura molecular dos ácidos resínicos. 19
Figura 2.3 - Visão global da cadeia de valor do setor de indústria de resinas de colofónia e derivados. 21
Figura 2.4 - Descrição esquemática das reações químicas a ácidos resínicos 22
Figura 2.5 - Estrutura molecular: a) ácido resínico; b) éster resínico de glicerol; c) éster resínico de pentaeritritol. 23
Figura 2.6 - Consumo mundial de resinas de colofónia em 2018 alocado a mercados alvo. 24
Figura 2.7 - Representação de um sistema de emulsão (O/W) com surfactante do tipo aniónico. 27
Figura 2.8 - Representação dos tipos de surfactantes. 28
Figura 2.9 - Representação esquemática da orientação do emulsificante Polissorbato 40 e do surfactante Polissorbato 80 em filme misto numa interface O/A. 29
Figura 2.10 - Termogramas DSC. (a) Dispersões tackifier de estéres de colofónia. (b) Emulsão acrílica PSA com E720. (c) Emulsão acrílica PSA com E730-55. (d) Emulsão acrílica PSA com E650. 33
Figura 2.11 – Modelo geral de um processo. 48
Figura 2.12 - Função Perda de Qualidade de Taguchi para Nominal – o melhor 52
Figura 3.1 - Mapa de Processos inserido no SGI da Pine Rosins Portugal. 59
Figura 3.2 - Diagrama da estrutura documental inserido no SGI da Pine Rosins Portugal. 63
Figura 4.1 - Representação dos resultados das variáveis de saída de acordo com os níveis dos fatores. 75

Figura 4.2 - Representação gráfica das funções perda determinadas para as combinações definidas no PE factorial. 76
Figura 4.3 - Representação gráfica das funções perda determinadas para as otimizações de formulação A1. 79
Figura 4.4 - Representação gráfica das funções perda determinadas para as otimizações de formulação A2. 81
Figura 4.5 - Representação gráfica das funções perda determinadas para as otimizações de formulação B2. 83
Figura 4.6 - Representação gráfica dos resultados de CQ obtidos para as réplicas da dispersão A1.06. 86
Figura 4.7 - Representação gráfica dos resultados de CQ obtidos para as réplicas da dispersão A2.03. 86
Figura 4.8 - Representação gráfica dos resultados de CQ obtidos para as réplicas da dispersão B2.03. 87

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Aplicações técnicas de dispersões aquosas de resina obtidos por análise de fichas técnicas de produto de fornecedores relevantes no mercado atual. 31
Tabela 2.2 - Propriedades de transição vítrea de dispersões aquosas produzidas a partir de diferentes ésteres de colofónia. 33
Tabela 2.3 - Descrição das matérias-primas apresentadas na Patente US 10,544,335 B2. 37
Tabela 2.4 - Resultados apresentados na Patente US 10,544,335 B2. 37
Tabela 2.5 - Especificações técnicas de qualidade em colofónias. 42
Tabela 2.6 - Especificações técnicas típicas de derivados de colofónia. 43
Tabela 2.7 - Especificações técnicas de dispersões aquosas produzidas com éster de colofónia e respetivos parâmetros de controlo de qualidade. 45
Tabela 2.8 - Descriminação dos parâmetros de CQ para dispersões aquosas de resina, respetivos pesos relativos e fórmula de cálculo do Índice de Desempenho. . 57
Tabela 3.1 - Descrição da atividade *Análise do produto a desenvolver* integrante do P.04. 60
Tabela 4.1 - Definição de fatores e níveis para Plano Factorial 3^2. 67
Tabela 4.2 - Descrição da nomenclatura adotada, plano de experiências factorial e formulação 67
Tabela 4.3 - Plano de Controlo Analítico para dispersões aquosas de resina. 68
Tabela 4.4 - Visão global da estratégia para o desenvolvimento do trabalho. 72
Tabela 4.5 - Resultados de CQ obtidos para as combinações definidas no PE factorial. 73

Tabela 4.6 - Índice de Desempenho obtido para as combinações definidas no PE factorial. 75
Tabela 4.7 - Resultados de CQ obtidos para as dispersões A1 produzidas em testes de otimização. 78
Tabela 4.8 - Índice de desempenho obtido para os testes de otimização da formulação A1. 79
Tabela 4.9 - Resultados de CQ obtidos para as dispersões A2 produzidas em testes de otimização. 80
Tabela 4.10 - Índice de Desempenho obtido para os testes de otimização da formulação A2. 81
Tabela 4.11 - Resultados de CQ obtidos para as dispersões B2 produzidas em testes de otimização. 82
Tabela 4.12 - Índice de Desempenho obtido para os testes de otimização da formulação B2. 83
Tabela 4.13 - Resultados de CQ obtidos na produção de réplicas das dispersões finais. 85

SIMBOLOGIA E ABREVIATURAS

CQ – Controlo de Qualidade

DSC – Técnica de análise térmica Calorimetria Exploratória Diferencial (*Differential Scanning Calorimetry*)

I&D – Investigação e desenvolvimento

KPR – Empresa Kemi Pine Rosins Portugal, S.A.

MEQB – Mestrado em Engenharia Química e Biológica

MP – Matéria-prima

PE – Planeamento de experiências

PSA – Adesivos sensíveis à pressão (*Pressure Sensitive Adhesives*)

SCQ – Serviço de Controlo de Qualidade

SID – Serviço de Investigação e Desenvolvimento

SGI – Sistema de Gestão Integrado de Qualidade (NP EN ISO 9001:2015), Ambiente, Segurança (NP EN ISO 14001:2015) e Saúde do trabalho (NP ISO 45001:2019) e Segurança Alimentar (FSSC 22000, Halal e Kosher), pelo qual a Empresa Kemi Pine Rosins Portugal, S.A. é certificada

% (m/m) – Concentração expressa em percentagem mássica

ALGUNS ESCLARECIMENTOS

Dispersão aquosa de resina – Sinónimo de emulsão aquosa de resina

Tackifier – Agente de aderência, refere-se a resinas de colofónia e seus derivados

Naval stores – Resina bruta do pinheiro

Resin – Resina derivada da colofónia

Rosin – Colofónia

Waterborne adhesives – Sinónimo de adesivos à base de água (*water-based adhesives*)

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Tal como no caso de outros recursos renováveis tradicionais explorados pelo Homem desde o início das tecnologias elementares, a resina e seus derivados sofreram um declínio de utilização com a expansão e domínio da indústria petroquímica na segunda metade do século passado. A rápida industrialização incrementou o envolvimento dos cientistas da época, o que levou ao aprofundamento de conhecimento acerca da química da colofónia, dando origem a estudos relativos aos possíveis mecanismos reacionais e por inerência ao desenvolvimento de novas aplicações e tecnologias em toda a cadeia de valor. Neste sentido, muitas publicações remetem aos anos 80 e 90 do século XX, embora a indústria resineira tenha registos desde a.C..

O interesse por produtos naturais ressurgiu e é uma realidade com perspetivas e potencial de crescimento a longo prazo devido à crescente consciência da necessidade de substituir os recursos fósseis por recursos renováveis, promovendo a sustentabilidade e diminuindo o impacto ambiental. Essa inversão de tendência já se faz notar no caso da colofónia ao nível do recente número de publicações dedicadas à procura, tanto de aplicações mais viáveis, como de tecnologias inovadoras para desenvolvimento dos processos como também de novos materiais com propriedades que aportem valor às tecnologias de ponta. A colofónia e seus derivados são produtos naturais e versáteis, que se posicionam muito estrategicamente dentro desta perspetiva.

As resinas *tackifier*, adjetivo que lhes foi atribuído devido à sua capacidade intrínseca de fornecer muito *tack* (adesividade), são materiais amorfos, de baixo peso molecular, com características termoplásticas e insolúveis em água (solúveis em compostos orgânicos). Em adesivos à base de água, os polímeros e resinas base são fáceis de combinar num sistema homogéneo, pois todos os componentes são utilizados dispersos em água. Uma vez que as resinas são por natureza hidrofóbicas, isto representou desde sempre um desafio técnico considerável.

Produzir uma dispersão aquosa de resina, seja de colofónia ou de derivado de colofónia, representa por isso um problema de investigação e desenvolvimento. O facto de conseguir produzir por si só a dispersão não garante, nem a sua estabilidade como produto, nem um ótimo desempenho quando utilizada na formulação do adesivo à base de água. Por estabilidade, neste contexto, considera-se a não ocorrência de separação de fases após a dispersão, ao longo do tempo. O desafio de produzir uma dispersão deste tipo, estável, passa por estudar muito bem as variantes que a afetam, definir sistemas de dispersões com formulações otimizadas e validar estudos com base em trabalho experimental intensivo. Neste quadro, ferramentas analíticas que permitam prever o comportamento do processo e as propriedades do produto podem-se tornar importantes, uma vez que minimizam o trabalho necessário e asseguram a racionalidade e reprodutibilidade da metodologia e dos resultados.

Salienta-se que a maioria das patentes disponíveis dedicadas à produção de emulsões de resinas de colofónia descrevem processos de produção à escala laboratorial e altamente protegidos relativamente a alguns passos. Existem alguns produtores de emulsões aquosas de resina líderes de mercado ao nível mundial, e por esta razão a tecnologia de produção à escala industrial/comercial encontra-se totalmente preservada pelo sigilo e propriedade industrial. Isto constitui uma inegável dificuldade quando se procura fazer desenvolvimento sem uma história estruturada em algum conhecimento.

Devido às questões ambientais levantadas globalmente nos últimos anos, referindo-se neste caso à indústria dos adesivos, tintas e produtos relacionados, a exigência do mercado conduziu ao consequente enfoque na inovação por parte das empresas. A produção de produtos livres de solventes, biodegradáveis, amigos do ambiente, passíveis de substituir produtos oriundos de recursos fósseis e não nocivos para a saúde, passa cada vez mais a ser o patamar que diferencia o posicionamento de uma empresa no mercado e traduz-se em valor acrescentado ao nível das aplicações.

Neste sentido, quando o mercado muda, as empresas capazes de suceder são as que estão aptas para prosperar acima dos desafios e estrategicamente desenvolver trabalho de investigação e desenvolvimento (I&D) que lhes permita oferecer soluções práticas e fiáveis para os problemas atuais e competir diretamente no mercado.

O desenvolvimento do presente trabalho de tese ocorreu em contexto de estágio na Empresa Kemi Pine Rosins Portugal, S.A. (KPR). A parceria com o Instituto Superior de Engenharia de Coimbra (ISEC) enquadrou-se no âmbito do estágio curricular do Mestrado em Engenharia Química e Biológica ministrado pelo ISEC. O trabalho, em concreto, e o seu perímetro de análise resultou de uma autoproposta à empresa por parte da aluna, que desempenha as funções de técnica de laboratório responsável pelo serviço de controlo de qualidade (SCQ) prestado no laboratório industrial. Esta proposta foi estruturada por forma a garantir:

i. a satisfação dos requisitos associados a um estágio curricular de um curso de Mestrado por forma assegurar um dos principais objetivos das Instituições de Ensino Superior – a transferência de conhecimento entre academia e indústria;
ii. a resolução de um problema de potencial relevância para empresa hospedeira, trazendo-lhe um enriquecimento em termos de conhecimento e potencial de exploração;
iii. a obtenção de novas competências pela aluna, pela possibilidade de articular experiência com a aquisição de novos conhecimentos.

A empresa dedica-se à produção de derivados de colofónia e o trabalho desenvolvido contribui para os objetivos e estratégias definidos, que incluem, entre outros, implementar e desenvolver I&D em emulsões aquosas de resina que permitam aspirar a ter uma linha de negócio à escala industrial no futuro, incrementar as suas oportunidades e alcançar o topo do seu segmento de mercado.

Nos próximos pontos deste capítulo são apresentados os objetivos específicos do desenvolvimento do trabalho de estágio e descrita a organização do relatório. O capítulo inclui ainda a apresentação da empresa e um enquadramento histórico da indústria resineira que permitem introduzir o contexto do trabalho realizado a nível industrial.

1.1 – Objetivos específicos do desenvolvimento do trabalho de estágio

O presente relatório de estágio foi desenvolvido como reporte das atividades levadas a cabo durante o ano letivo integral de 2021-2022, entre outubro de 2021 e julho de 2022, as quais se centram fundamentalmente na produção e caracterização de dispersões aquosas de resinas derivadas de colofónia. Considerando a introdução ao problema e o enquadramento anteriormente apresentados, o objetivo específico do trabalho envolve duas componentes distintas:

1. Contextualizar as atividades regularmente executadas pela aluna no âmbito do seu enquadramento funcional na empresa enquanto técnica de laboratório responsável pelo serviço de controlo de qualidade (laboratório industrial);
2. Desenvolver e caracterizar um produto derivado de colofónia na forma de emulsão aquosa que atue *per se* como componente *tackifier* numa formulação de adesivos do tipo sensíveis à pressão (PSA), e otimizar a sua produção em termos das variáveis processuais determinantes. Este ponto é de marcada inovação, sendo praticamente um problema de I&D que permite o desenvolvimento e transferência de conhecimento entre a academia e a indústria, ainda que sujeito às naturais restrições decorrentes da geração de informação/conhecimento técnico coberto pelo sigilo industrial.

A estratégia para a resolução da segunda componente do relatório baseou-se nos seguintes passos definidos:

i. Realizar uma revisão bibliográfica e de estado da arte para recolha de contributos valiosos à delineação da metodologia, conjugados com fundamentações teóricas provenientes do contexto académico;
ii. Buscar conhecimento técnico junto de partes interessadas no contexto industrial, tais como agentes comerciais, fornecedores especializados, responsáveis de engenharia e direção técnica;
iii. Definir os sistemas de dispersão a analisar, partindo de um planeamento de experiências (PE) fatorial. Por “sistemas” entende-se tecnologia/equipamento dispersor, condições e variáveis processuais, definição de formulação (ingredientes e percentagens), definição de variáveis de resposta do sistema. Desta forma, adota-se uma visão típica de engenharia do processo e conceitos;

iv. Produção de dispersões, que compreende a produção de diferentes formulações, caracterização dos parâmetros de qualidade, avaliação e seleção de formulações potenciais que representem o menor desvio aos objetivos, associadas a menor perda de qualidade;
v. Otimização das "melhores formulações" (isto é, das mais promissoras) e estudo do seu potencial de replicação, estabilidade e potencialidade para levar à produção industrial.

A metodologia implementada encontra-se detalhadamente descrita no Capítulo 4, pontos 4.1 – Descrição do sistema e 4.2 – Planeamento e metodologia.

1.2 – Organização do relatório

O presente relatório envolve cinco capítulos. O Capítulo 1 visa introduzir a problemática abordada, expor a estratégia de resolução implementada através da definição de objetivos específicos de trabalho e demonstrar a relevância do trabalho desenvolvido para a empresa. Neste capítulo apresenta-se a empresa e enquadra-se a sua atividade dentro do panorama histórico e económico, bem como a sua relevância na indústria resineira.

No Capítulo 2 apresenta-se um enquadramento teórico resultante de uma revisão bibliográfica prévia e imprescindível, que permite compreender de forma mais profunda toda a cadeia de valor que existe até à produção de uma emulsão aquosa de resina. Apresenta-se um levantamento do Estado da Arte e uma análise de reflexão acerca dos parâmetros fundamentais considerados como pilares base para a definição das estratégias que contribuíram para a resolução do problema. O capítulo inclui ainda uma descrição dos métodos de caracterização físico-química utilizados para validar parâmetros de qualidade, bem como a sua relação com o método de decisão multicritério definido para aportar teor científico ao sistema de avaliação de resultados e decisão.

O Capítulo 3 dedica-se à contextualização das responsabilidades regulares resultantes do meu enquadramento na empresa como técnica de laboratório responsável pelo serviço de controlo de qualidade, trabalho que decorreu de forma permanente, paralela e integralmente durante todo o percurso académico no Mestrado em Engenharia Química e Biológica (MEQB), bem como simultaneamente com as responsabilidades associadas ao tema de trabalho particular desenvolvido em contexto de estágio.

O Capítulo 4 foca-se na descrição detalhada do planeamento, metodologia executada e todas as fases de desenvolvimento do trabalho de I&D onde se enquadram:

i. a produção de dispersões aquosas de derivados de colofónia;
ii. a otimização das formulações com melhor índice de desempenho;

iii. a produção de réplicas que validem a execução e resultados das formulações otimizadas finais e assegurem a sua estabilidade. O capítulo abarca a apresentação dos resultados e sua análise a partir do método de decisão multicritério, aqui usado como ferramenta de decisão face à natureza diferenciada e não co-mensurável dos objetivos.

Finalmente, o Capítulo 5 apresenta as principais conclusões decorrentes do trabalho e uma reflexão acerca de trabalhos futuros que poderão dar continuidade a este estudo.

1.3 – Apresentação da empresa

A Pine Rosins Portugal tem como propósito a conceção, desenvolvimento e produção de resinas naturais, disponibilizando resinas derivadas de colofónia e terpenos, bem como misturas formuladas de alto desempenho *"state-of-the-art"*, que constituem matérias-primas para as mais diversas indústrias.

A Kemi Pine Rosins Portugal, S.A. (KPR), uma das unidades da Pine Rosins, foi constituída em janeiro de 2016 com a finalidade de investigar, desenvolver e fabricar derivados de colofónia, transformando-os em produtos de elevado valor acrescentado para aplicações industriais exigentes. A KPR desenvolve e fabrica soluções *tailor-made* com o objetivo de cumprir requisitos técnicos específicos dos clientes e garantir desempenhos de superior performance.

Situada na Zona Industrial de Cantanhede, a empresa ocupa uma área de 22,960 m^2 e tem capacidade para produzir 20.000 ton/ano de produtos derivados de colofónia. Iniciou atividade em 2019 e implementou um Sistema de Gestão Integrado (SGI) no âmbito da Qualidade (estando certificada pela NP EN ISO 9001:2015), Ambiente (certificação pela NP EN ISO 14001:2015), Segurança e Saúde no Trabalho (certificação pela NP ISO 45001:2019) e Segurança Alimentar (certificação pela FSSC 22000). Além das certificações mencionadas, obteve ainda Certificação Halal e Kosher.

A estratégia da Empresa fundamenta-se na vasta experiência empresarial e industrial dos seus responsáveis - mais de 30 anos - e pelas competências distintivas dos seus colaboradores. A aposta em Investigação e Desenvolvimento (I&D) é parte integrante da cultura da Empresa, sendo o princípio fundamental da gestão estratégica da KPR, com o intuito de redimensionamento e consolidação nos principais mercados internacionais. Neste contexto, a Empresa promove a investigação e desenvolvimento tecnológico de novos produtos internamente e em parceria com entidades do Sistema Científico e Tecnológico.

Com tecnologias de vanguarda e conhecimento técnico-científico, a KPR tem procurado responder às necessidades específicas de cada mercado, concentrando-

se em nichos onde afirma, com valor e mérito, a qualidade diferenciada da sua produção. Destaca-se, a este respeito, a gama Pine Rosins, produtos que resultam de misturas previamente acordadas com os clientes e desenvolvidos a partir de projetos específicos de I&D (Figura 1.1). Entre entes, os principais produtos são ésteres de glicerina, ésteres de pentaeritritol, ésteres de trietilenoglicol e colofónias modificadas.

Figura 1.1 - Apresentação dos principais derivados de colofónia produzidos na Pine Rosins Portugal.

Estes produtos derivados de colofónia são fundamentais para diversas indústrias, nomeadamente para o desenvolvimento sustentável de:

- Adesivos;
- Tintas;
- Vernizes;
- Colas;
- Indústria do papel;
- Materiais de revestimento para construção;
- Produtos cosméticos;
- Produtos alimentares, entre outros.

Os produtos KEMI diferenciam-se pelas excelentes caraterísticas técnicas e funcionais, tais como: aderência; estiramento; viscosidade; estabilidade; resistência térmica e à oxidação; coloração; compatibilidade.

A Visão da Kemi Pine Rosins: ***SOLID BRICKS TO IMPROVE YOUR BUSINESS***, serve como estrutura para o seu roteiro e orienta todos os aspetos de posicionamento na busca

contínua pela excelência no desenvolvimento de produtos e soluções personalizadas que correspondam à procura e necessidades dos clientes e do mercado.

A colofónia, principal matéria-prima da KPR, é a componente não volátil da resina natural de pinheiro. No Capítulo 2 — ENQUADRAMENTO TEÓRICO encontram-se descritos em mais detalhe os processos de produção da colofónia, de derivados de colofónia, bem como uma representação da cadeia de valor neste setor, principais aplicações técnicas dos produtos, especificações/requisitos e parâmetros de controlo de qualidade (CQ). A Figura 1.2 esquematiza de forma geral o processo produtivo da KPR, relativamente à unidade de produção de resinas derivadas de colofónia.

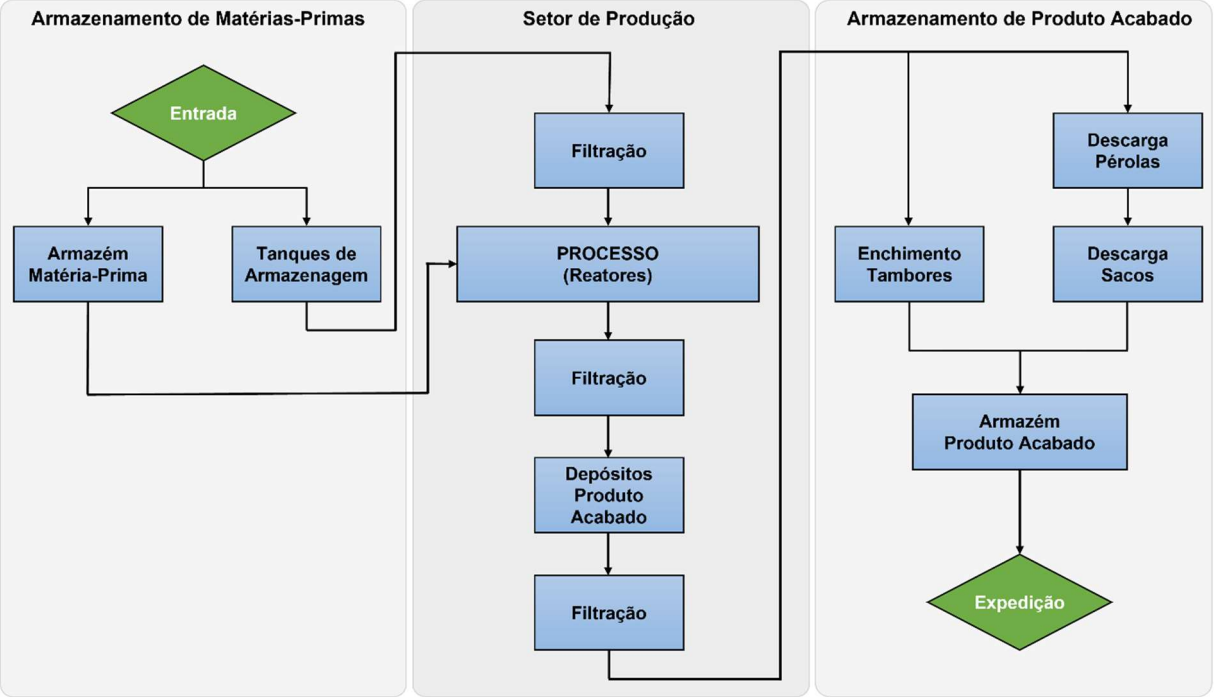

Figura 1.2 – Fluxograma geral do processo produtivo da Kemi Pine Rosins.

A partir desta matéria-prima (MP) natural e renovável, a KPR obtém novos derivados e soluções *tailor-made.* A colofónia é rececionada, colocada em depósitos e encaminhada para reatores, onde é sujeita a tratamentos químicos e físicos (com adição de matérias-primas e outros elementos) de acordo com as instruções do processo de fabrico definidas nos boletins de produção específicos para cada produto. O aquecimento do reator faz-se por circuito de termofluído - óleo térmico. O processo de refrigeração é realizado por permutadores de calor. A condução das reações químicas é supervisionada por um Sistema Central de Supervisão e Controlo das variáveis de processo: temperatura, pressão, velocidade de agitação, entre outras. O controlo rigoroso dos processos é fundamental para obter um produto de elevada qualidade. Após o controlo de qualidade intermédio, os derivados são descarregados, filtrados e enviados para depósitos. Depois, o produto acabado é enviado para as linhas de descarga, sendo embalado sob forma de pérolas, flocos ou em tambores.

1.4 – Enquadramento histórico da indústria resineira

Por razões históricas, a resina de *Pinus* ficou conhecida como "*Naval Stores*", devido ao seu uso na impermeabilização de navios de madeira. O termo "*Naval Stores*" começou por ser utilizado para designar produtos provenientes do pinheiro, e o nome persiste corrente até aos dias de hoje. O termo colofónia, sinónimo de goma resínica, deriva de *colophon*, sendo este o nome grego ancestral atribuído à região costeira oeste da Ásia onde eram produzidos *naval stores* cerca de 2 séculos a.C.. Inúmeros usos foram progressivamente surgindo para a resina ao longo do tempo. A resina de pinheiro era utilizada no século IV d.C. como adesivo. Misturada com sebo animal era utilizada como gordura para aplicar em veios de função mecânica. Registos do séc. XVIII mostram que a resina era usada na fabricação de sabões, plástico, couro, como conservante e repelente de água para cordas e lonas. Entre outras aplicações interessantes da resina, uma das historicamente mais notáveis foi a sua utilização para preservar os caixotões de madeira utilizados debaixo de água para preparar as fundações da Ponte de Brooklyn. Pela altura do ano 1850, a propulsão de novos usos para a colofónia e terebentina causavam o crescimento constante na indústria. Embora seja das indústrias mais antigas, apenas durante a primeira metade do século XX começou a ser estudada em detalhe a química associada e este recurso natural – o ácido orgânico mais barato do mundo. De igual forma, terão nessa altura começado a ser desenvolvidas novas transformações e aplicações com base em desenvolvimento científico. De acordo com Drew (1989), registos da época listam, entre outros, os usos para:

— Calafetagem de navios, sendo este o ato que originou o termo *Naval Stores*;

— Fabricação de sabões de colofónia para usos como detergente para a roupa, agente de *sizing* em papel e cartão, compostos impermeabilizantes, óleos emulsificáveis (i.e., lubrificantes para operação de ferramentas de alta velocidade), cera para sapatos;

— Fabricação de vernizes e lacas;

— Fins farmacêuticos, especificamente em pomadas, pensos e ceratos;

— Ligantes em tintas de impressão;

— Destilação destrutiva para produzir óleos de resina;

— Matéria-prima para produção de terpenóides utilizados em medicamentos.

O método primitivo de produção resineira existia há seculos nos países escandinavos como a Noruega, Suécia e Finlândia. Nesse método, as árvores da espécie *Pinus sylvestris* eram descascadas para remover gradualmente laminas de casca e madeira,

provocando o ferimento da árvore. A goma do pinheiro é uma segregação defensiva da árvore ao corte e, para colhê-la, instalavam-se coletores nas árvores, como ainda hoje. Com este procedimento sucessivo, ao longo dos anos, a árvore acabaria por se exaurir e ter de ser substituída. A resina bruta do pinheiro após colheita era destilada com fogo direto (em alambique), com o objetivo de extrair a terebentina – componente volátil da goma bruta, e purificar a colofónia. Dada esta forma bruta de destilação, a colofónia – componente não volátil da goma de pinheiro – , obtinha-se com uma cor muito escura e por isso é normalmente referida na bibliografia como alcatrão de resina ou *tar*.

Reportando à Península Ibérica, até cerca de 1862, muito poucas árvores em Espanha eram exploradas para estes fins, e às que eram, era aplicado o mesmo método. A primeira unidade de produção foi instalada em Hontoria del Pinar em 1848 Em 1862, construiu-se a primeira destilaria funcional em Segóvia. Em 1898 surgiu a sociedade anónima “La Union Resinera Española” que monopolizou o mercado espanhol. Portugal com os seus terrenos florestais relativamente pequenos localizados na costa oeste, começou nessa altura a ter algum impacto no mercado mundial. Na Península Ibérica, o sistema de coleta de resina com copos de barro foi implementado desde o início desta industrialização. Com a evolução da ciência e do seu reconhecimento, a indústria experimentou grande evolução no que diz respeito, tanto à tecnologia de produção, como à diversidade de usos para a terebentina e a resina. O número de patentes publicadas durante a segunda parte do séc. XIX é um indicador dessa mesma evolução.

Dependendo da forma como a resina de pinheiro é isolada da madeira, distinguem-se três produtos (Figura 1.3), nomeadamente:

i. *gum rosin* propriamente dita, obtida por resinagem de árvores vivas;
ii. *gum rosin* sulfatada, também conhecida como resina de *tall-oil* (*tall oil rosin,* TOR), recuperada durante o processo de *pulp kraft* da madeira de *Pinus* e
iii. *wood rosin*, também conhecida como breu de madeira, obtida da extração com solvente de madeira colhida. A terebentina pode ser referida como *gum turpentine* ou *wood turpentine*.

Embora se verifiquem diferenças na composição dos constituintes entre as colofónias e as terebentinas produzidas pelos diferentes processos, os produtos são intercambiáveis para fins de utilização final. Unicamente, pelo facto de ser oriunda de um processo produtivo com presença de sulfatos, a *gum rosin* sulfatada tem um odor normalmente não desejável pela grande parte do mercado.

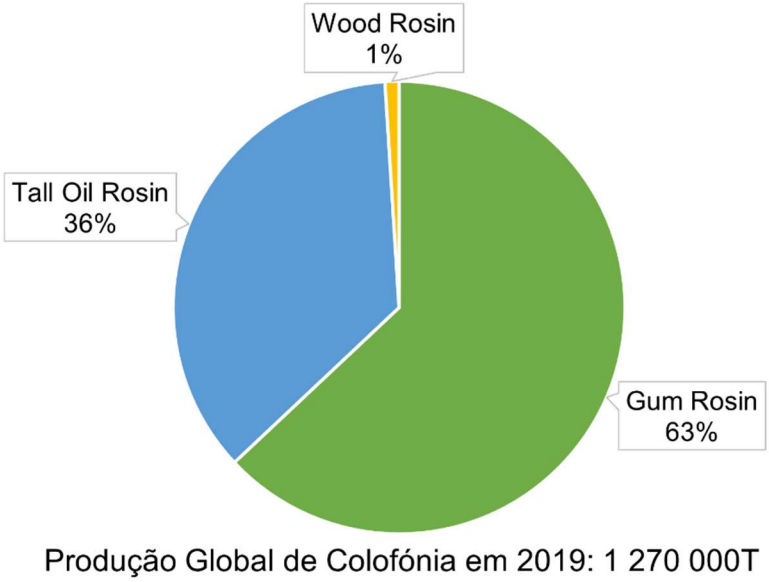

Figura 1.3 - Produção global de resina por fonte desde 2016.
Fonte: (Pine Chemicals Association International, 2019)

Estes produtos tornaram-se químicos intermediários e fábricas cada vez maiores e sofisticadas foram construídas. Os derivados resultantes abriram novas áreas de uso potencial e a procura de mercado continuou a crescer. A terebentina, por exemplo, que era principalmente utilizada como solvente para tintas e vernizes, passou a ser sintetizada em produtos de elevado valor comercial com utilidade muito específica. A título de exemplo, pode ser sintetizada para produzir uma variedade de produtos químicos de aromas e fragâncias.

Nas décadas recentes, foram publicados um número considerável de patentes e artigos sobre este tema. A referência bibliográfica mais relevante e comummente citada pela generalidade dos autores é o clássico livro editado por Zinkel e Russell em 1989, que cobre todos os aspetos, desde as fontes e processamento, até à química e aplicações desta versátil matéria-prima. Por isso, neste meio industrial esse livro é conhecido como a “Bíblia Amarela”.

As temperaturas quentes do verão favorecem o alto fluxo de resina e as grandes áreas de pinho natural que existem em Portugal (espécie *P. pinaester Aiton*) contribuíram para que o nosso País se tenha tornado um grande produtor de goma de pinheiro. No entanto, nas décadas recentes, deu-se um declínio na produção até ao ponto da atualidade em que praticamente cessou.

Atualmente a maior fonte de goma de pinheiro para aplicações ao nível da indústria de transformação, não é a goma portuguesa, mas sim a goma importada do Brasil (*Pinus Elliotti Engelm.*), Indonésia (*P. merkussi Jungh. & Vriese*) existindo também alguma importação de Espanha e do México (*P. oocarpa Schiede*). A maior parte da produção de colofónia de Portugal é exportada e grande parte da terebintina produzida é fracionada.

1.5 – Contextualização do problema e oportunidade

Nesta secção contextualiza-se o problema industrial que foi a *driving-force* para este estágio, bem como a premência dele face às tendências do mercado e ao posicionamento dos *players* mais relevantes ao nível do negócio.

As dispersões aquosas de resina, sem solventes, são usadas principalmente na fabricação de adesivos do tipo PSA à base de borracha natural e de emulsões acrílicas ou de borracha de estireno butadieno. Estas dispersões de resina são notavelmente recomendadas como produtos ambientalmente atrativos para diversas aplicações, especialmente associadas à adesão a substrato de embalagens de polietileno e polipropileno. Dependendo da utilização final, diferentes tipos de dispersões de resina são usados pelas diferentes indústrias.

Na atualidade, o uso de adesivos formulados à base de dispersões poliméricas aquosas tornou-se uma parte crucial da indústria dos adesivos, o que impacta diretamente o mercado global das dispersões aquosas de resina. A prática produtiva contempla a dispersão do polímero base em água, assim como dos restantes componentes do sistema, de forma a que a produção do adesivo se limita essencialmente à mistura dos ingredientes.

Vários analistas são unânimes em considerar que os adesivos de base aquosa são um mercado repleto de potencial. A Market & Markets (2021), por exemplo, estima que o mercado global dos adesivos e selantes atingirá, em 2025, 80 mil milhões de dólares, com uma taxa de crescimento anual de 4,8%. Tal crescimento sustenta-se na exigência de mais produtos e materiais para clínicas e hospitais (devido à pandemia de COVID-19), assim como por produtos de maior resistência e sustentabilidade para componentes automóveis ou requeridos no fabrico de tintas e revestimentos.

No ano de 2018 a Market & Markets publicou também um relatório de análise e previsão direcionado para o mercado dos adesivos, especificamente para adesivos à base de água (Markets&Markets, 2018), para o qual estima uma taxa de crescimento anual de 5,7%, atingindo 20,2 mil milhões em 2023. Este crescimento decorre principalmente do aumento dos setores de fitas adesivas, etiquetagem, papel e embalamento, realçando-se como aplicações mais relevantes a embalagem de dispositivos eletrónicos, materiais médicos e de higiene, sistemas de entrega de medicamentos, materiais de construção, setor automotivo e de logística, bens industriais e de consumo comum. Relativamente à formulação do adesivo, o segmento em destaque, pelo facto de dominar o setor, são os adesivos formulados a partir de emulsões poliméricas acrílicas. De acordo com este relatório, as principais empresas a operar no mercado dos adesivos à base de água incluem: Henkel (Alemanha), H.B. Fuller (EUA), Arkema (Bostik) (França) e Sika (Suíça).

Em concordância, a Market Data Forecast (2022) estima para o mercado dos adesivos à base de água um crescimento de 7,78% ao ano, aumentando de 17,3 para 21,26 mil milhões de dólares até 2026. A impulsionar este incremento estão setores em rápido desenvolvimento, nomeadamente, o do automóvel, no qual as especificações dos materiais são mais exigentes e a sustentabilidade, mais do que uma preocupação, é um objetivo.

Com um período de previsão mais alargado para o mercado dos adesivos à base de água, de 2022 até 2027, a Empresa Analista Mordor Intelligence (2021) reforça as previsões anteriores, estimando uma taxa de crescimento anual superior a 5% para os próximos cinco anos, devido à crescente procura da indústria do embalamento. De acordo com a informação relatada, na Ásia posicionam-se os principais competidores deste mercado, realçando-se a China (Figura 1.4).

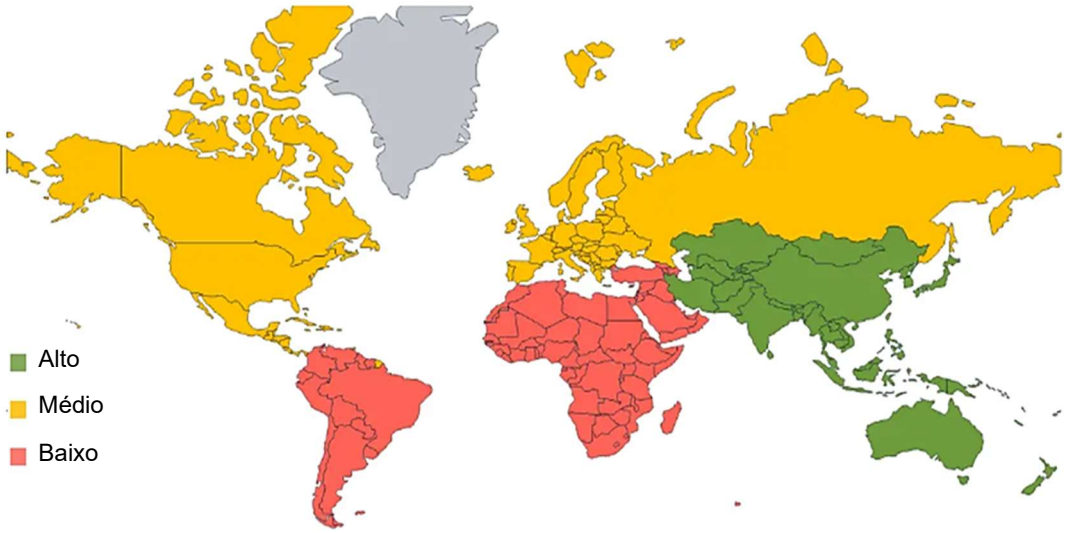

Figura 1.4 - Mercado dos adesivos à base de água: taxa de crescimento anual composta por região, para o período de previsão 2020-2025.
Fonte: (MordorIntelligence, 2021)

Reforça Emergen Research (2022) que o foco crescente no desenvolvimento de produtos sustentáveis e ecologicamente neutros tem conduzido ao aumento significativo da preferência e eleição dos adesivos desta natureza. Relativamente ao ano de 2021, indica que o mercado atingiu 18,10 mil milhões USD. A procura das indústrias da embalagem, do calçado e o aumento do uso de adesivos de dispersão acrílica na indústria da construção foram os principais fatores que impulsionaram o crescimento nas receitas deste mercado (Figura 1.5). A previsão sugere o aumento do mercado para 36,11 mil milhões USD até 2030, a uma taxa anual de crescimento de 8,1%.

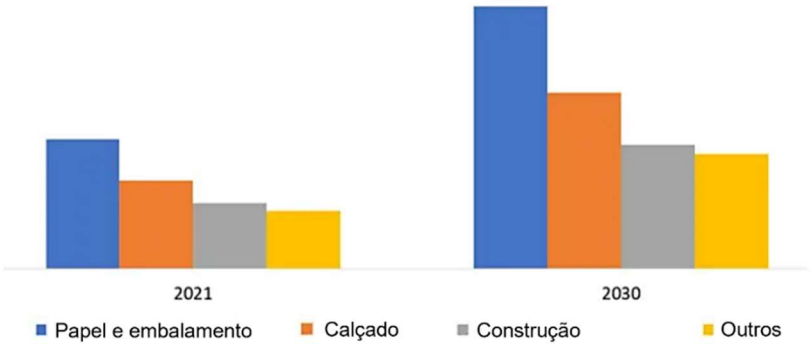

Figura 1.5 - Mercado dos adesivos à base de água: dinâmica por aplicação (bilhão USD), para o período de previsão 2021-2030.
Fonte: (EmergenResearch, 2022)

O panorama global de domínio do mercado enquadra-se na região asiática, europeia e americana. De acordo com o relatório, o mercado europeu deverá crescer a uma taxa moderada devido à crescente procura nas indústrias da construção, automóvel e militar, liderado pelo Reino Unido, Alemanha, Espanha e França. Como resultado do aumento de investimentos do governo em estradas, pontes e outras estruturas, o setor de construção alemão encontra-se a crescer e espera-se uma expansão rápida. O mesmo se verifica no Reino Unido, com o rápido desenvolvimento da indústria mobiliária.

Com enfoque no mercado das dispersões aquosas de resina, relatórios recentes acompanham a tendência global de forma concordante. Espera-se que a América, Europa e Ásia permaneçam como regiões chave no mercado global de dispersões aquosas de resina até 2025, segundo a Empresa Analista Persistence Market Research (2016). Alguns competidores relevantes identificados dentro desta cadeia de valor, envolvidos na fabricação de dispersões aquosas de resina, incluem: Eastman Chemical Company, Lawter, Harima Chemicals Inc., Dyna-Tecj Adhesives, Repsol Resinas S.A., Guangxi Tone Resin Chemical CO., Ltd., Baolin Chemical Industry Co., Ltd., Danquinsa GmbH, DRT- The Resiniques Derivatives and Terpeniques, Teckrez, Inc., Arkema Coating Resins, Aquaspersions Limited, entre outras.

De acordo com os dados publicados por Credence Research (2020), estima-se que o mercado global das dispersões aquosas de resinas atingirá, em 2027, 930 milhões de dólares, com uma taxa de crescimento anual de 8% dentro do período de previsão entre 2020-2027 (Figura 1.6).

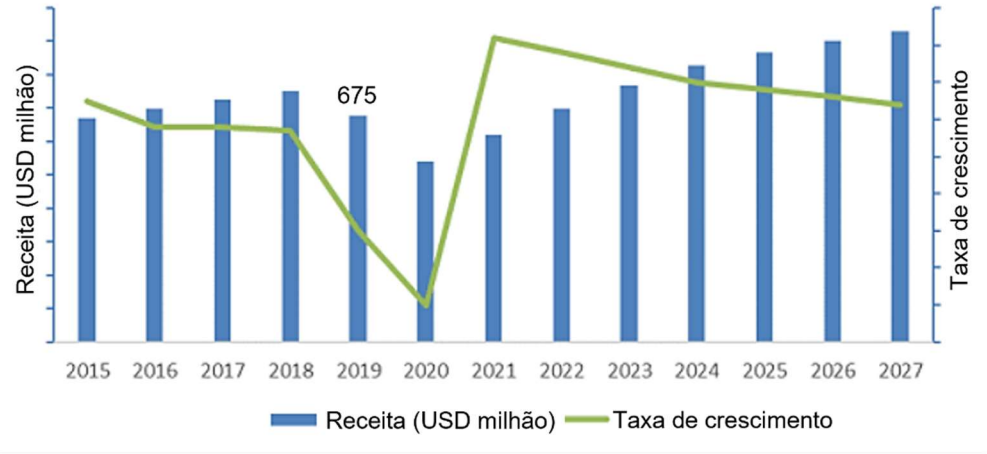

Figura 1.6 - Mercado das dispersões aquosas de resina: valor de mercado e taxa de crescimento anual composta, para o período de previsão 2020-2027.
Fonte: (CredenceResearch, 2020)

Tendo por base o tipo de origem dos agentes de adesão, o mercado global de dispersões aquosas de resina pode ser segmentado em *tackifiers*[1] sintéticos e *tackifiers* naturais (Figura 1.7). Em 2019, ano tido por base pela Empresa Analista, o segmento das dispersões aquosas de resinas de origem sintética dominou o mercado com uma participação de 60%. Tendo por base as suas aplicações, constatou-se que o mercado dos adesivos do tipo PSA foi responsável por 65% das receitas geradas por esta indústria, tendo atingido 675 milhões de dólares (USD) nesse ano. Tal domínio deveu-se essencialmente ao consumo elevado de dispersões aquosas de resina pelas indústrias das embalagens, encadernação, construção, entre outros.

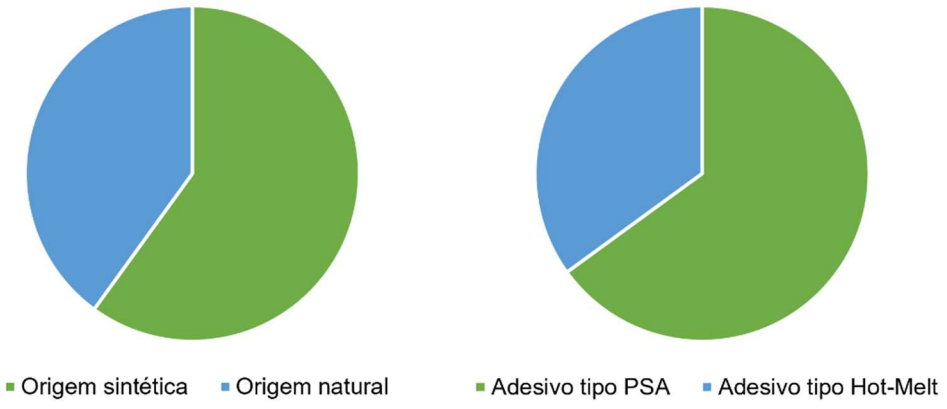

Figura 1.7 - Mercado de dispersões aquosas de resina: participação por tipo e aplicação, 2019.
Fonte: (CredenceResearch, 2020)

[1] Tackifier – Agente de aderência, refere-se a resinas de colofónia e seus derivados.

Num contexto em que a indústria portuguesa compete diretamente com a asiática e a americana (onde os custos energéticos e de mão-de-obra são mais baixos), a KPR entende ser fundamental apresentar soluções (isto é, produtos) que primem pela sustentabilidade ecológica - quer no processo produtivo, quer no produto final. Sublinhe-se que os setores automóvel, da construção civil e tintas e vernizes (alguns dos principais mercados da KPR) estão entre as maiores economias da Ásia e América, continentes onde a dispersão aquosa de derivados de colofónia (tal como projetado pela empresa) permitirá reduzir a pegada ecológica.

Posto isto, a KPR assume-se como uma empresa de transformação, desenvolvendo produtos intermédios (matérias-primas naturais à base de derivados de colofónia) para indústrias a jusante. Reforçar o seu posicionamento na cadeia de valor é uma das principais ambições da Empresa, continuando um percurso de afirmação internacional para, assim, contrariar a tendência e reduzir a dependência de resíduos não-biodegradáveis e de matérias-primas de fonte não-renovável.

A KPR é, desde a sua génese, uma empresa direcionada para o mercado internacional. Atualmente está presente em 19 mercados externos e tem uma intensidade de exportações de 77%. O espaço comunitário representa, de facto, a maior fatia do mercado internacional.

Relativamente ao futuro, ao capacitar-se para a produção de dispersões aquosas de resinas de colofónia, pretende dar resposta a um mercado que carece de soluções ecológicas e tecnicamente eficientes, promovendo a sustentabilidade da indústria e do setor. A instalação desta linha de produção inovadora permite criar uma forte vantagem competitiva no mercado internacional, fornecendo produtos de base aquosa e reforçando a substituição de produtos de origem fóssil por produtos de origem natural e renovável. Esta é uma resposta pró-ativa ao paradigma da indústria (uso de solventes químicos e fósseis), almejando-se o desenvolvimento de soluções para a transição energética do setor.

O investimento permitirá consolidar o seu posicionamento nos mercados que atualmente preenchem a maior cota de utilização, reforçar o posicionamento em mercados pouco explorados, mas de valor acrescentado (como Emirados Árabes Unidos, Polónia), expandir a sua presença noutras geografias pouco expressivas e alcançar novos mercados geográficos procurando estabelecer parcerias comerciais.

Desta forma, a KPR pretende direcionar-se para mercados de valor acrescentado e clientes de maior exigência técnica. Da construção civil à indústria automóvel, dos produtos cosméticos aos alimentares, das tintas e vernizes aos adesivos, a KPR assume-se como uma referência na produção de derivados de resina. Como forma de se diferenciar da concorrência, a KPR trabalha em proximidade com clientes e parceiros, criando soluções à medida. É, por isso, sem surpresas, que os produtos KPR oferecem qualidades superiores (ex. *tack*/aderência, viscosidade, estabilidade térmica, resistência, solubilidade e compatibilidade com polímeros). Por outro lado, possuindo capacidade para a dispersão aquosa de derivados de colofónia, a KPR

passará a dar resposta a um mercado cada vez mais interessado em soluções ecológicas, produzidas de modo sustentável.

Enquanto empresa recente no mercado, a atuar num setor onde vários grupos dominam a cadeia de valor, a estratégia de crescimento da KPR baseia-se num princípio claro: apresentar soluções de elevado desempenho para nichos de mercado de maior valor acrescentado. Diferenciar-se no mercado, fornecendo soluções à medida do cliente, apenas é possível com investimento contínuo em atividades de I&D. Dada a especificidade dos nichos de mercado que a KPR procura (componentes automóveis, aeronáutica e aeroespacial), o enfoque recai sobre parceiros estratégicos que pretendem as melhores e mais eficientes soluções para um produto final de elevada qualidade. Nesse sentido, o desenvolvimento do laboratório interno tem-se revelado fundamental no sucesso de vários projetos e, inclusive, no desenvolvimento de produtos disruptivos para o mercado.

O processo de desenvolvimento de novos produtos envolve uma fase de conceção do produto que antecede a entrada do novo produto em produção. Nesse sentido, o trabalho desenvolvido é uma contribuição para a fase de conceção e desenvolvimento de produtos derivados de colofónia à base de água sob a forma de emulsões que possam ser adicionados a formulações de adesivos do tipo PSA. Nesta ótica, o desenvolvimento deste estágio constitui um passo pró-ativo no enquadramento da empresa relativamente às tendências de mercado anteriormente analisadas, produzindo contributos fortes e alinhados à estratégia da KPR.

CAPÍTULO 2 — ENQUADRAMENTO TEÓRICO

O presente capítulo aborda sete secções que alicerçam uma introdução teórica. No primeiro e segundo subponto descrevem-se os processos de produção de colofónia e de derivados de colofónia, permitindo obter uma visão global da cadeia de valor e reconhecer o âmbito teórico em que se enquadra o trabalho. O terceiro subponto descreve os aspetos fundamentais das emulsões aquosas de resina, realçando a função dos surfactantes na formulação e sua relevância na produção de adesivos do tipo PSA. No quarto subponto é apresenta uma reflexão baseada no estado da arte relativamente ao processo de produção de emulsões aquosas de resina. O quinto subponto destina-se à descrição dos métodos de caracterização das propriedades físico-químicas usadas para controlar a qualidade da colofónia, seus derivados e dispersões aquosas de resina. Por fim, os subpontos seis e sete introduzem os métodos de *design* de experiências e de decisão multicritério implementados para definir o plano de experiências e determinar o índice de desempenho das formulações desenvolvidas a partir de critérios univariáveis.

2.1 – Produção de colofónia (1ª Indústria)

Resinas são materiais amorfos de baixo peso molecular. A colofónia é uma matéria-prima histórica e das mais utilizadas pela indústria dos adesivos, sendo consumida como colofónia em si mesma, ou na forma dos seus derivados. Consiste no principal produto obtido a partir da resina bruta do pinheiro, sendo o constituinte não volátil obtido após a destilação da terebentina. Apresenta-se como um sólido vítreo, transparente e quebradiço, solúvel em solventes orgânicos (sendo tolueno o mais utilizado analiticamente). Quimicamente, é composta por uma mistura de ácidos resínicos (o abiético e pimárico são os ponderalmente dominantes), o que lhe atribui uma acidez intrínseca. Aliada a outras propriedades químicas, a acidez permite que a colofónia seja convertida num grande número de derivados pela indústria a jusante, como colofónias hidrogenadas, desproporcionadas, polimerizadas e ésteres de colofónia (Coppen, et al., 1995).

A separação da goma de pinheiro dá origem a dois componentes básicos da sua constituição: colofónia e terebintina. Esta considera-se a Primeira Indústria e o processo envolve duas operações principais: limpeza e destilação (Figura 2.1). A limpeza é necessária para remover todos os materiais presentes na goma resínica, como detritos florestais, insetos e qualquer tipo de sujidade que requer remoção por filtração. Impurezas solúveis em água também são transportadas para o coletor através da água da chuva e são removidas através da lavagem da goma filtrada com

água, normalmente na forma de vapor. A composição aproximada da resina bruta, como é recebida na planta industrial para processamento, é de 70% de colofónia, 15% de terebentina e 15% de detritos e água. Após filtragem, lavagem e decantação, a resina limpa está pronta para ser destilada. O tipo de destilação quase universalmente utilizado é a destilação com vapor (em contracorrente) numa coluna de pratos. Os vapores de terebintina saem pelo topo da coluna arrastados pelo vapor de água, enquanto que a colofónia é coletada na parte inferior da coluna com baixo residual de terebentina. O destilado água-terebentina é condensado e direcionado para um separador onde se promove a separação de fases da mistura devido à insolubilidade da terebentina em água. Sendo a terebentina menos densa que a água, esta sai pela parte superior do separador, obtendo-se a terebentina purificada. Ambas as componentes, a colofónia e a terebentina, podem ser comercializadas por si, ou alimentar a Segunda Indústria.

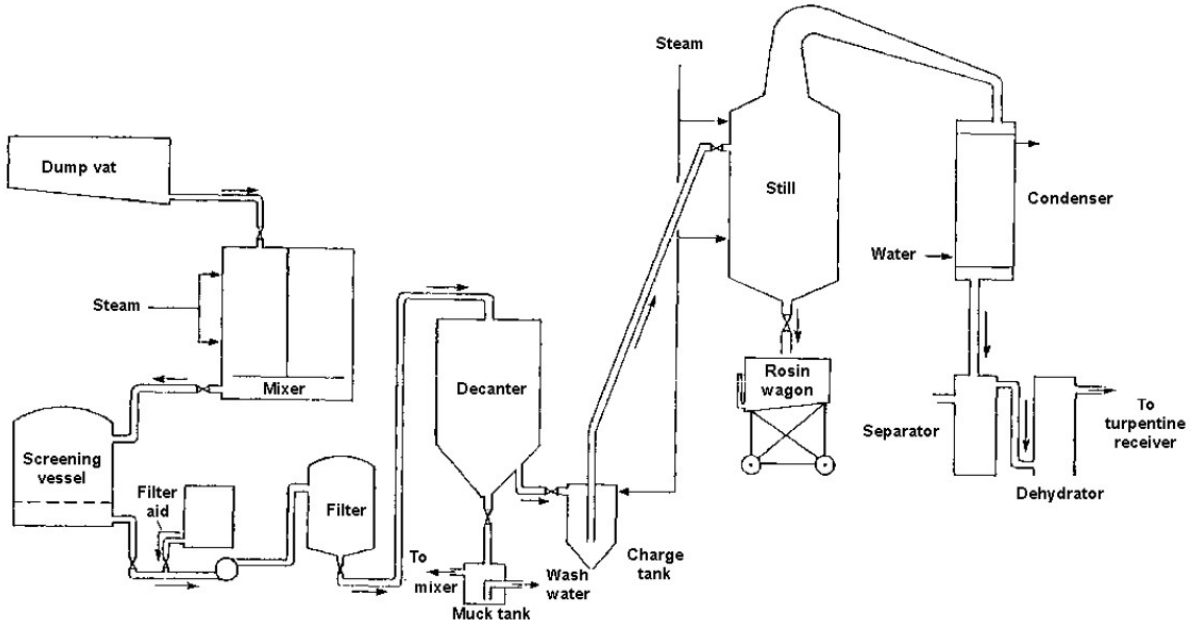

Figura 2.1 - Esquematização da cadeia de valor para produzir colofónia em Portugal.
Fonte: (Gama, 1982)

2.1.1 – Propriedades químicas da colofónia

Como aludido anteriormente, independentemente de sua origem (*gum*, *wood* ou *tall oil*), a colofónia é composta principalmente (ca. 90-95% (m/m)) de ácidos monocarboxílicos diterpénicos, vulgarmente conhecidos como ácidos resínicos cuja fórmula genérica é $C_{19}H_{29}COOH$. Os componentes restantes são essencialmente compostos neutros cuja natureza depende da origem específica da colofónia.

Os ácidos resínicos mais comuns encontrados na colofónia de pinheiro são derivados de quatro classes básicas do esqueleto de carbono tricíclico: abietano, pimarano,

isopimarano e labdano (bicíclico e menos comum). O esqueleto abietano é compartilhado por quatro ácidos resínicos fundamentais, sendo eles os ácidos abiético, neoabiético, plaústrico e levopimárico. Como se pode analisar na Figura 2.2, estes diferem apenas na posição do sistema de ligação dupla conjugada, o que consiste numa característica muito importante destes compostos porque influencia a sua reatividade química. O ácido dehidroabiético também pode ser encontrado na composição da colofónia, normalmente em pequenas quantidades, dependendo da origem da espécie do pinheiro. Os ácidos do tipo pimarano mais comuns são os ácidos pimárico, isopimárico e sandaracopimárico. Comparando estes com a estrutura do tipo abietano, verifica-se que não apenas o esqueleto básico é diferente, mas, mais importante, o sistema de ligação dupla nesta estrutura não é conjugado, o que reduz significativamente a possível exploração química desses compostos (Soltes, et al., 1989). Assim, resinas mais ricas em ácidos do tipo pimarano apresentam menor reatividade.

Embora os ácidos do tipo abiético sejam as estruturas dominantes na maioria das colofónias, o seu teor específico é variável, uma vez que depende da espécie e da sua origem geográfica. Além disso, as condições de processamento e manuseio (por exemplo temperatura e pH) podem induzir a isomerização do sistema de dupla ligação, levando a misturas em equilíbrio.

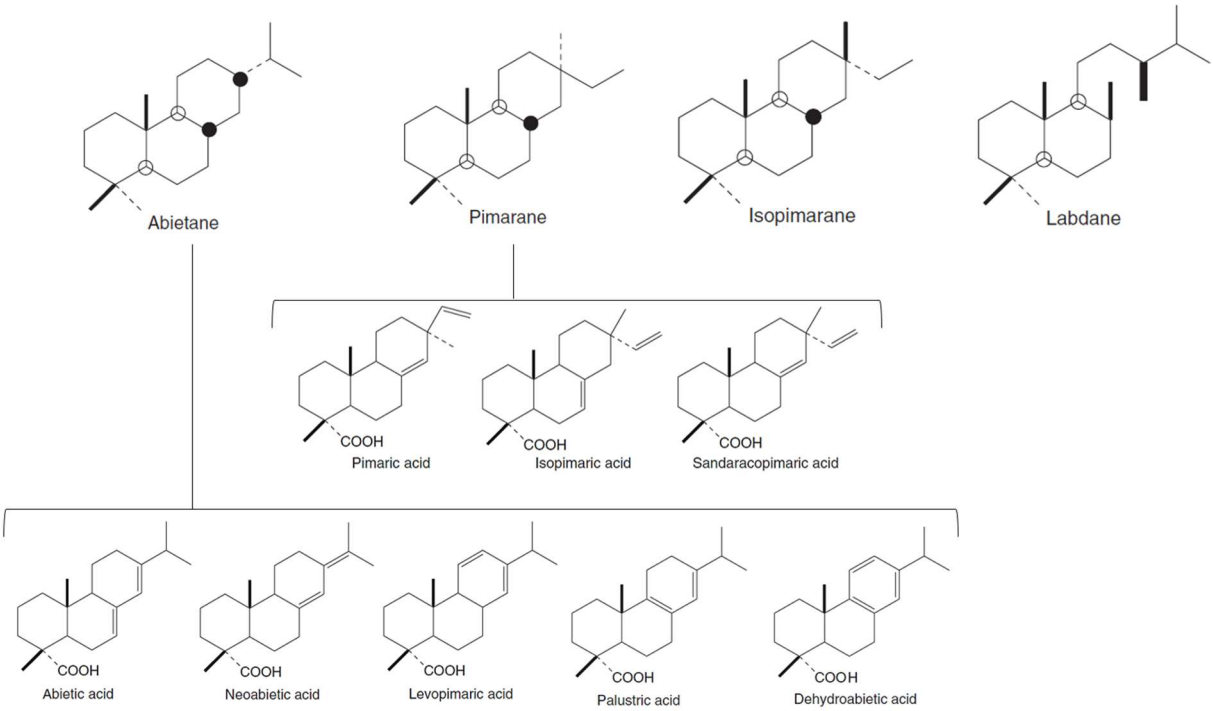

Figura 2.2 - Representação da descendência e estrutura molecular dos ácidos resínicos.
Adaptado de (Silvestre, et al., 2008)

Chrétien Donker (2002) sugere que, quimicamente, são moléculas com fraca estabilidade devido à insaturação. Comumente, quando se pretende melhorar a sua

estabilidade recorre-se a métodos como a dismutação e hidrogenação, surgindo destes processos a colofónia desproporcionada e a colofónia hidrogenada, produtos de valor comercial acrescentado.

A reatividade química dos ácidos resínicos é determinada pela presença tanto do sistema de ligação dupla como pela presença do grupo COOH. O grupo carboxílico está envolvido principalmente na esterificação, formação de sais e descarboxilação. O sistema olefínico pode estar envolvido nas reações de oxidação, redução, hidrogenação e desidrogenação.

Em termos de aplicações industriais, a formação de sais, esterificação e adições de Diels-Alder são as reações mais relevantes dos ácidos resínicos. As reações químicas aplicadas aos ácidos resínicos encontram-se listadas na Figura 2.4.

2.1.2 – Aplicações técnicas

As principais aplicações das resinas de colofónia ocorrem na indústria dos adesivos e tintas. Em adesivos, são incorporadas para gerar *tack* e adesão específica. Geralmente são misturadas com polímeros (de maiores dimensões moleculares), que formam “o esqueleto” do adesivo e promovem a coesão. Devido a esta função são conhecidas na indústria como *tackifying resins* e são comummente referidas como resinas terpénicas ou resinas de colofónia (Chrétien Donker, 2002). São comercializados vários produtos diferentes (*grades*) de colofónia, com especificações técnicas algo variáveis de acordo com a procura do mercado. Essencialmente, as principais variáveis que originam diferentes produtos de colofónia são as características de cor e tempo de cristalização. Uma matéria-prima muito procurada é a colofónia *Elliottii* – resina de goma natural obtida por destilação a vapor da goma bruta de *Pinus Elliottii vr elliottii*, maioritariamente produzida no Brasil (as suas especificações técnicas encontram-se descritas na Tabela 2.5).

Em suma, os seus usos mais importantes são na produção de adesivos, colas, tintas, vernizes, tintas de impressão, indústria do papel, soldas e fundentes, vários revestimentos de superfície, materiais isolantes na indústria eletrónica, produção de borracha sintética, indústria farmacêutica, indústria cosmética, sabões e detergentes.

Além de todas as aplicações mencionadas, a colofónia é a matéria-prima principal da Segunda Indústria deste setor, que se dedica à produção de derivados de colofónia através de vários mecanismos de reação química. A Figura 2.3 apresenta a visão global da cadeia de valor das resinas de colofónia, desde a resinagem à comercialização de derivados de colofónia para as diferentes aplicações.

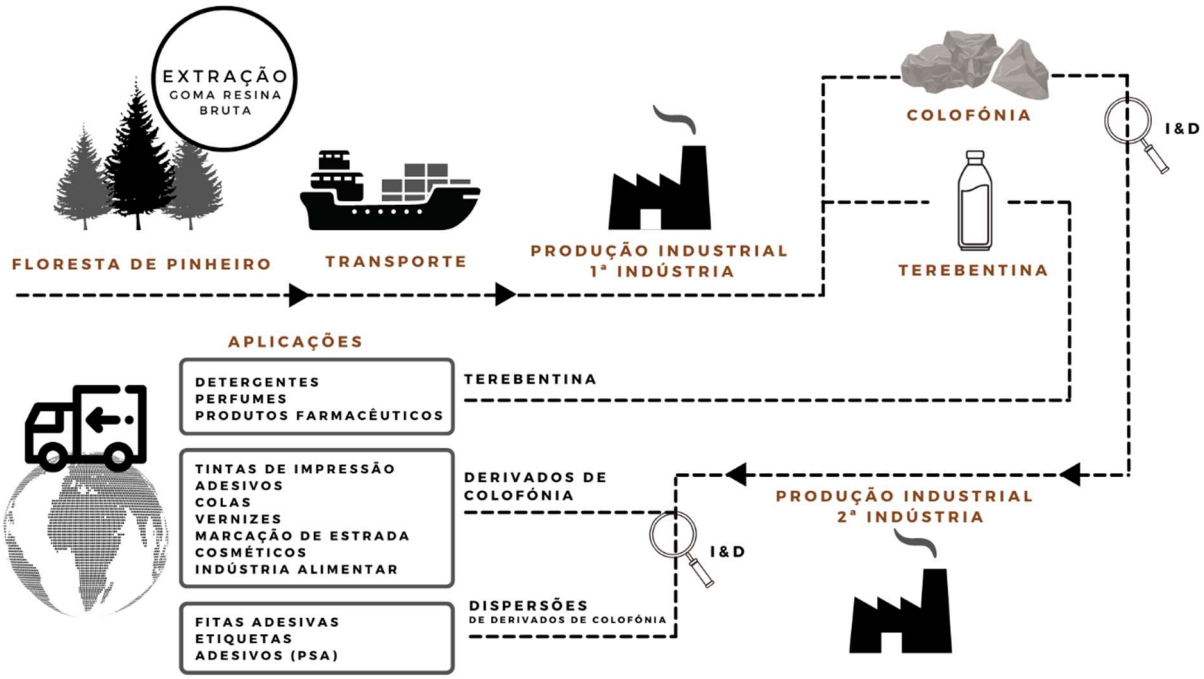

Figura 2.3 - Visão global da cadeia de valor do setor de indústria de resinas de colofónia e derivados.

2.2 – Produção de derivados de colofónia (2ª Indústria)

As colofónias naturais são frequentemente modificadas para melhorar a sua estabilidade a longo prazo relativamente ao envelhecimento e à degradação oxidativa. Os métodos de estabilização envolvem o "tratamento" de ligações duplas na molécula de ácido resínico que formam um sistema conjugado altamente suscetível à degradação. As ligações duplas podem ser estabilizadas por hidrogenação, dismutação ou polimerização (Class, 2004). Apesar da grande procura deste tipo de colofónia no mercado, grande parte das resinas de colofónia são comercializadas na forma dos seus derivados, frutos da Segunda indústria. Esta secção da cadeia de valor recai sobre a promoção de reações químicas em que o grupo carboxílico é atacado. A Figura 2.4 esquematiza as principais reações químicas associadas aos ácidos resínicos.

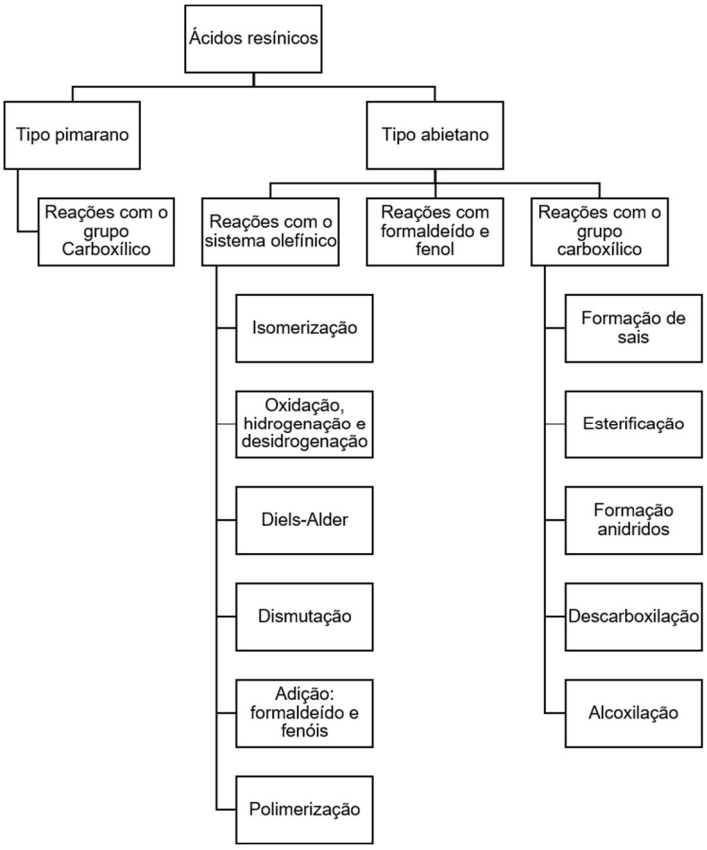

Figura 2.4 - Descrição esquemática das reações químicas a ácidos resínicos.

Os ésteres de colofónia são formados através da reação de ácidos resínicos com álcoois a temperaturas elevadas (260-280 ºC), em reatores *batch* e na presença, ou não, de catalisador. Abdel-Raouf, et al. (2018) indica o uso de óxidos metálicos como catalisador neste contexto. A água é um subproduto da reação e a sua remoção do sistema conduz a reação no sentido dos produtos. Como exemplo, quando se esterifica colofónia a temperatura elevada (e consequentemente, sob pressão) com metanol, forma-se um éster metílico (na forma de líquido). O ácido carboxílico pode ser convertido em éster utilizando vários álcoois e o peso molecular do álcool utilizado determinará o ponto de amolecimento do éster consequente. Como comparação, os ésteres de pentaeritritol têm ponto de amolecimento cerca de 15 ºC mais alto, e pesos moleculares aproximadamente 30% superiores aos de ésteres de glicerol. A Figura 2.5 ilustra as diferentes estruturas químicas destes ésteres.

Ao esterificar, o objetivo é obter um derivado com índice de acidez substancialmente reduzido (cerca de 10 mg KOH/g para ésteres de glicerol e cerca de 15 mg KOH/g para ésteres de pentaeritritol), de cor clara (baixa taxa de oxidação) e livre de álcoois não reagidos (Soltes, et al., 1989). Segundo Hazen (1992), a maioria dos derivados de colofónia tem um ponto de amolecimento na gama entre 40 – 60 ºC.

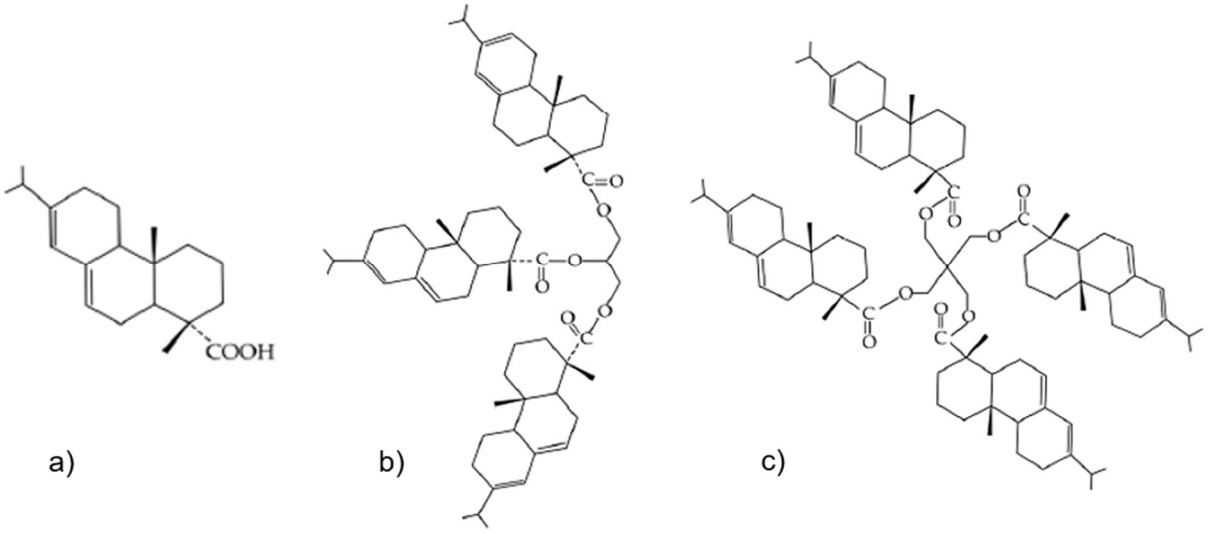

Figura 2.5 - Estrutura molecular: a) ácido resínico; b) éster resínico de glicerol; c) éster resínico de pentaeritritol.
Adaptado de Aldas, et al., 2020

Álcoois industrialmente utilizados para produzir ésteres de colofónia incluem: álcoois monovalentes, como metanol, etanol e propanol; álcoois divalentes, como etilenoglicol, dietilenoglicol, propilenoglicol e neopentil glicol; álcoois trivalentes como a glicerina, trimetilol etano e trimetilol propano; álcoois tretavalentes como o pentaeritritol e diglicerol e álcoois hexavalentes, como o dipentaeritritol.

Preferencialmente, os álcoois mais recorrentes em formulação industrial são o glicerol e pentaeritritol (Yang, et al., 2020), até por terem custos mais baixos.

Sendo a esterificação um tipo de reação dominado pela indústria, a sua cinética é bem conhecida na comunidade científica e industrial. Ladero, et al. (2011) publicaram recentemente um estudo de modelo cinético para a esterificação de colofónia com glicerol, apresentando um esquema para montagem laboratorial de um reator piloto com vista à sua caracterização. O *set-up* que apresentam é o comummente utilizado nos departamentos de I&D das empresas produtoras de derivados de colofónia.

Hardhianti, et al. (2022) publicaram um artigo no qual descrevem estudos cinéticos da esterificação de colofónia com pentaeritritol, apresentam valores para as constantes cinéticas a várias temperaturas e demonstram o mecanismo reacional em série que contempla a formação do mono-, di-, tri e tetra éster.

Em termos industriais, a produção de um *batch* de éster de glicerina com cerca de 25 toneladas demora entre 36-38 horas a ser produzido; e, considerando a mesma massa, um *batch* de éster de pentaeritritol demora entre 36-40 horas a ser produzido. Geralmente os reatores operam à mesma temperatura, no entanto, para condições de operação iguais a velocidade das reações é diferente devido à natureza estrutural das moléculas envolvidas, que influenciam o acesso, ou impedimento, químico.

2.2.1 – Aplicações técnicas

As principais aplicações para resinas colofónias são colas e adesivos para fins variados, tintas de marcação de estradas, tintas em geral e vernizes, tintas de impressão, agentes de colagem do papel, indústria cosmética, ceras depilatórias, e indústria alimentar, nomeadamente, no setor alimentar da pastilha elástica (como componente da goma base); e setor alimentar das bebidas (como agente emulsificante – aditivo alimentar E445). A Figura 2.6 representa o consumo global de resinas de colofónia por setor de mercado consumidor, relativamente ao ano de 2018.

Considerando a produção de emulsões aquosas de resinas, estas são produzidas maioritariamente a partir de derivados de colofónia, mas não só. As resinas base mais comummente utilizadas como matéria-prima para este produto, por ordem preferencial, são ésteres de colofónia, colofónia hidrogenada e colofónia dismutada.

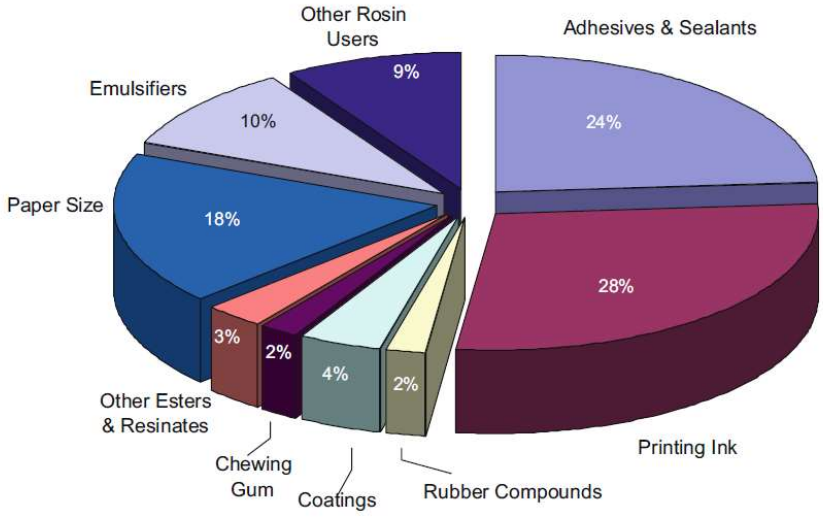

Figura 2.6 - Consumo mundial de resinas de colofónia em 2018 alocado a mercados alvo.
Fonte: (Karlberg, et al., 2018)

2.3 – Fundamentos das emulsões aquosas de resina

Uma emulsão é a mistura (obtida por agitação, por exemplo) de dois líquidos imiscíveis, com pequenas gotículas de um dos líquidos dispersas - separadas e distribuídas pelo espaço - no outro líquido. Geralmente a dispersão não é estável e as gotículas reagrupam-se com o tempo, formando duas fases ou camadas. Aliás, esta noção configura a importância de assegurar a estabilidade de uma emulsão; ou seja, capacidade para que ela se mantenha na forma de uma só fase dispersa.

Devido à imiscibilidade, as emulsões são classificadas de acordo com a sua natureza física como: óleo em água (O/A), ou água em óleo (A/O). Por vezes, é possível obter ainda uma estrutura mais complexa, tal como água-em-óleo-em-água (A/O/A). Esses tipos clássicos de emulsões podem ser estabilizados a partir da coalescência, evitando que as gotículas se aglomerem pela presença de moléculas surfactantes (Prescott, 2016).

As emulsões são geralmente compostas por duas fases imiscíveis para as quais a tensão superficial é diferente de zero, através da criação de uma interface. Podem também envolver a presença de outros fluidos do tipo hidrofílico ou do tipo lipofílico, na presença de espécies tensoativas adequadas. As propriedades das emulsões (por exemplo, a estabilidade e as propriedades reológicas) e os seus usos e aplicações industriais são caracterizadas, não apenas por variáveis como temperatura e composição, mas também pela distribuição do tamanho de partículas da dispersão.

As emulsões são produtos de elevado interesse industrial devido à sua capacidade de “transportar” ou solubilizar substâncias hidrofóbicas numa fase aquosa contínua. Um exemplo deste benefício é demonstrado no setor da indústria ligado aos tratamentos de superfície: pintura, revestimento de papel, pavimentação de estradas e lubrificação. Como podem ser obtidas misturas homogéneas de dois fluidos imiscíveis, os solventes orgânicos podem ser evitados ao solubilizar substâncias hidrofóbicas em água. Quando a mistura é aplicada, a água evapora em condições de segurança, enquanto que a fase dispersa se concentra no local onde foi aplicada e finalmente leva à formação de um filme hidrofóbico. Além disso, a tecnologia de emulsão simplifica drasticamente a fluidez de muitas substâncias hidrofóbicas (Leal-Calderon, et al., 2007).

A estabilidade da emulsão determina o seu tempo de vida, que pode variar consideravelmente de um sistema para outro – e por sistema entende-se a tecnologia e metodologia aplicada na sua produção. Na prática depende diretamente da natureza dos tensoativos utilizados, da natureza de ambas as fases e da sua proporção em volume. Quando as emulsões envelhecem, existe a tendência progressiva de se dar a aglomeração das partículas de óleo dispersas de forma tal que, num estado drástico, pode provocar a regressão da emulsão (separação das fases). Prever a validade de uma emulsão levanta questões desafiadoras, especialmente no que diz respeito a emulsões concentradas. Na prática, os estudos de validade de produto devem ser definidos de forma particular para cada especificidade e baseiam-se em estratégias de controlo de qualidade minucioso em intervalos de tempo definidos para o estudo tendencial dos parâmetros de interesse em função do tempo ou condições de armazenamento, verificação direta da ocorrência de separação das fases ou da presença de atividade microbiana.

Emulsões ou dispersões de resina em base de água são comumente utilizadas para produzir etiquetas adesivas sensíveis à pressão, autocolantes do tipo decalque ou fitas adesivas, aplicações estas com constituição base em emulsões acrílicas. Com o

objetivo de promover a adesão e a ligação do PSA a uma variedade de substratos diferentes, são adicionadas às formulações dispersões aquosas de resinas, também denominadas industrialmente por emulsões aquosas de resinas/dispersões de *tackifier*/*waterborne tackifier resins despersions*.

Segundo Graillat, et al. (1990), existem muitas maneiras diferentes de preparar emulsões de dois líquidos que são insolúveis ou possuem apenas uma ligeira solubilidade. A emulsificação é geralmente obtida pela aplicação de energia mecânica. Inicialmente, a interface entre as duas fases é deformada a tal ponto que grandes gotas são formadas, e essas grandes gotas posteriormente dividem-se em menores. Os líquidos tendem a minimizar a área interfacial entre si, mas durante a emulsificação, esta área de superfície aumenta substancialmente. Neste sentido, a energia mecânica é fundamental para desencadear com a emulsão, não sendo o único fator que a influencia.

De acordo com Chen, et al. (2005), dados os ingredientes de uma emulsão e o sistema onde é produzida, o parâmetro mais significativo que pode ser variado para produzir diferentes graus de emulsão é a intensidade da agitação. Maior e mais eficiente agitação, resulta numa melhor emulsão. Do ponto de vista teórico é comum assumir-se que a área interfacial aumenta com:

i. o aumento da velocidade de rotação;
ii. o aumento do diâmetro do agitador e
iii. a diminuição do diâmetro do reator.

A temperatura também tem efeitos no processo de emulsificação. Dado que tanto a viscosidade, quanto a tensão interfacial diminuem com o aumento da temperatura, a temperatura mais alta é favorável à emulsificação. Por outro lado, o agente emulsionante pode ser qualquer substância tensioativa capaz de formar um filme interfacial entre os dois líquidos pretendidos e de manter a emulsão minimizando o contacto, coalescência e agregação da fase dispersa interna.

A dosagem de surfactante e a proporção de óleo/água são fatores importantes que influenciam a estabilidade das emulsões. No entanto, os efeitos desses fatores dependem fortemente dos ingredientes específicos da emulsão. Ostberg, et al. (1995) reforçam que a dosagem de surfactante é um dos fatores mais importantes que influencia a estabilidade de emulsões.

2.3.1 – Surfactantes

Surfactantes são compostos que diminuem a tensão superficial entre dois líquidos, um gás e um líquido, ou um líquido e um sólido. Geralmente a sua estrutura molecular contém uma parte com característica apolar ligada a uma outra parte com característica polar. Desta forma, o tensioativo é, por um lado, uma molécula polar solúvel em água; e por outro, uma molécula apolar solúvel em hidrocarbonetos, óleos

e gorduras. No caso de uma emulsão do tipo água/óleo, como as emulsões usadas neste estudo, o surfactante difunde-se na superfície da interface entre o óleo e a água. Os grupos hidrofóbicos insolúveis em água tendem a deslocar-se da fase aquosa para a fase óleo, enquanto que os grupos solúveis em água permanecem na fase aquosa. Na ilustração apresentada na Figura 2.7 pode notar-se que os surfactantes têm a tendência de formar micelas nas quais a caudas hidrofóbicas dos iões de surfactante se mantêm no interior com a fase oleosa, uma vez que interagem fortemente com o meio apolar. Por outro lado, as extremidades hidrofílicas interagem com as moléculas de água e formam uma barreira exterior entre micelas dispersas no meio.

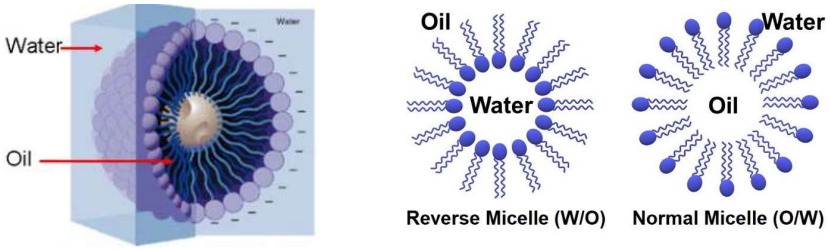

Figura 2.7 - Representação de um sistema de emulsão (O/W) com surfactante do tipo aniónico.
Adaptado de (Prescott, 2016)

Pela sua capacidade de estabilizar emulsões do tipo O/A, os surfactantes são usados na produção de emulsões (ou dispersões) aquosas de resinas. Embora os termos dispersante e surfactante sejam frequentemente confundidos, existem diferenças importantes entre as duas classes de materiais. Por exemplo, surfactantes, que são pequenas moléculas contendo uma porção hidrofóbica e outra hidrofílica, são definidos pela natureza da molécula. Os surfactantes tendem a orientar-se na interface óleo/água, dependendo isso do comprimento da porção hidrofóbica e da natureza da parte hidrofílica (aniónica, catiónica ou não iónica). Em contraste, os dispersantes, que tendem a ser moléculas poliméricas maiores, são definidos mais pelo seu uso, que é dispersar um sólido num meio líquido. Como exemplo, a maioria dos dispersantes não adsorve em superfícies de látex, ao contrário dos surfactantes, que o fazem. Embora existam alguns dispersantes que possuem propriedades semelhantes a tensoativos, uma maneira quantitativa de distinguir as duas classes é medindo sua tensão superficial na água (Haan, 2004).

De acordo com a estrutura e a carga da porção tensioativa, os surfactantes podem ser classificados nos tipos não iónico, aniónico, catiónico e anfotérico (Figura 2.8). Em surfactantes aniónicos, essa porção carrega uma carga negativa, como é o caso dos sabões. Em surfactantes catiónicos, a carga é positiva. Em surfactantes não iónicos, como o nome indica, não há carga na molécula. Finalmente, em surfactantes anfotéricos, a solubilização é proporcionada pela presença de cargas positivas e negativas na molécula. Em geral, o grupo hidrofóbico consiste numa cadeia de

hidrocarboneto contendo cerca de 10-20 átomos de carbono. A cadeia pode ser interrompida por átomos de oxigénio, um anel benzénico, amidas, ésteres, outros grupos funcionais e/ou ligações duplas (Lynn e Bory, 2004).

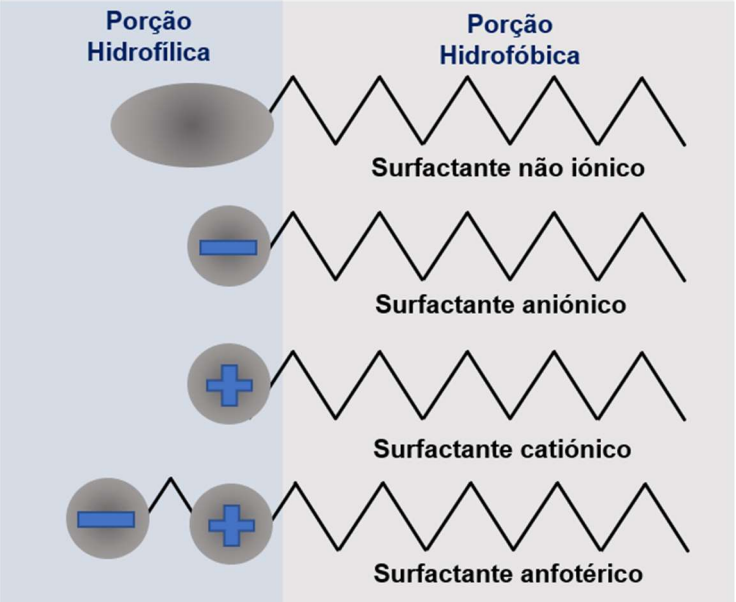

Figura 2.8 - Representação dos tipos de surfactantes.

Com o objetivo de estudar os fatores que influenciam a estabilidade de uma emulsão, focando-se no conceito HLB (*Hydrophilic-Lipophilic Balance index*), Parkinson, et al. (1972), apresentam um caso prático muito interessante relativamente a surfactantes. Para o estudo, prepararam emulsões do tipo O/A e A/O contendo 50% (v/v) de fase dispersa, utilizando o óleo mineral *Nujol*. Como agentes emulsificantes utilizaram o *grade* comercial T80 (polissorbato 80) como surfactante do tipo não iónico, e o *grade* comercial Tween 40 [polissorbato 40, aditivo E434 de acordo com ASAE (2022)] como emulsificante. Um dos objetivos foi utilizar misturas de emulsificantes na produção das emulsões. A Figura 2.9 contém uma representação proposta pelos autores que explica a orientação normal dos surfactantes. Na práctica, a estrutura pode ser modulada pela escolha criteriosa do emulsificante.

Observaram que quando a tensão interfacial diminui durante a emulsificação, as cadeias de hidrocarbonetos do T80 são impedidas de se aproximar devido à largura os anéis de sorbitano. No caso do T40, devido à sua forte atração com a água, as moléculas são orientadas na interface óleo/água de tal forma que apenas uma parte de cada cadeia de hidrocarbonetos se mantém na fase oleosa, estando a restante parte da molécula localizada na fase aquosa, do outro lado da interface. Verificaram também que quando usados em conjunto, a parte do T40 que se localiza na fase oleosa, coloca-se entre as moléculas de T80. A distância entre cadeias de hidrocarbonetos adjacentes é assim reduzida, de modo que a probabilidade de atração entre elas aumente.

Os autores concluiram, através do estudo de diferentes razões molares, que a estabilidade ideal das emulsões O/A foi obtida utilizando a proporção 1:1 (T40:T80) devido à associação entre as moléculas emulsificantes adsorvidas na interface. Tal demonstra, de acordo com o descrito anteriormente, que cada sistema aplicado à produção de emulsões tem as suas particularidades alvo de estudo e otimização particular.

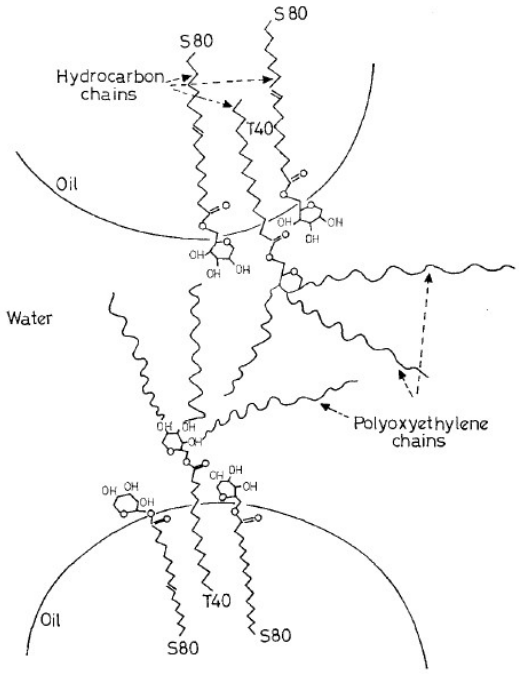

Figura 2.9 - Representação esquemática da orientação do emulsificante Polissorbato 40 e do surfactante Polissorbato 80 em filme misto numa interface O/A.
Fonte: (Parkinson, et al., 1972)

Na invenção descrita na patente US 10,544,335,B2 ,Yang, et al. (2020) referem que, preferencialmente, a seleção de um surfactante do tipo aniónico é ideal como agente dispersante na produção de dispersões de colofónia. Dentro deste tipo pode recorrer-se a sulfonatos, fosfatos, carboxilatos ou combinações entre estes. A patente destaca como preferenciais os sulfosuccinatos relativamente a surfactantes do tipo sulfonatos, e éter de nonilfenol de polioxietileno relativamente a surfactantes do tipo fosfatos. No entanto, o éter de nonilfenol está neste momento a ser banido legalmente.

De acordo com o publicado por Drukker, et al. (1968) na Patente US 3,412,061, os emulsificantes ou agentes de suspensão considerados mais apropriados no desenvolvimento e produção de dispersões aquosas de adesivos com alto teor de sólidos incluem materiais aniónicos como sabões e sulfonatos, ou materiais do tipo não iónico como alquilfenóis. Este trabalho refere que do ponto de vista prático, a utilização de emulsionantes do tipo catiónico desmonstrou ser o menos desejável.

Geoghegan, et al. (2001) apresentam na patente US 6,274,657 B1 uma alternativa atual acerca do surfactante utilizado para este efeito. A invenção consiste na produção de surfactante através da esterificação de ácidos resínicos, ou dímeros de ácidos resínicos, com polietilenoglicol, garantindo que este processo forma uma dispersão de resina muito estável e altamente compatível com borrachas acrílicas. A reacção dura 5 horas e dá-se na presença de ácido fosfínico como catalisador, em atmosfera de azoto e com temperatura de reacção na ordem de 260 – 290 °C. O peso molecular do polietilenoglicol determina o balanço hidrofóbico-hidrofílico, assim como a estrutura final do surfactante. O rácio entre ácidos resínicos e respectivos dímeros também afeta a estrutura química final. O composto resultante pode compreender a fórmula R^1— R^2— R^3, em que R^1 e R^3 podem ser ambos ácido e R^2 é o polietilenoglicol. Pode também resultar algo com estrutura R^4—(polietilenoglicol), em que R^4 consiste num dímero de ácido resínico e o polietilenoglicol tem um peso molecular entre 1500-2000 de tal forma que o surfactante é sólido à temperatura ambiente.

2.3.2 – Aplicação técnica em adesivos do tipo PSA

As aplicações técnicas para as emulsões/dispersões aquosas de resina encontram-se listadas na Tabela 2.1. A aplicação comum e principal para estes produtos é na preparação de adesivos do tipo PSA. Quando se produzem emulsões para esta finalidade, o controlo de qualidade das emulsões passa a incluir uma etapa posterior relacionada com análise de desempenho, componente que não está integrada no escopo do trabalho desenvolvido. Esta análise de desempenho consiste na produção de adesivos em laboratório e posterior realização de testes de desempenho físico do adesivo produzido. Desta forma, compreender o conceito e formulação dos adesivos PSA torna-se algo inerente à produção de emulsões. Tendo em conta a relevância deste ponto, pretende-se detalhar aspetos importantes sobre os adesivos e analisar a sua relação com a qualidade da emulsão.

Os adesivos sensíveis à pressão são materiais viscoelásticos com propriedades de fluxo que desempenham um papel fundamental na formação de ligação. As suas propriedades reológicas são especialmente úteis em aplicações tecnológicas de revestimentos e etiquetagem. Precisamente, as propriedades de uso final dos PSA requerem que estes tenham um comportamento não newtoniano, característica já associada à sua natureza macromolecular. A sua elasticidade é uma variável fundamental no armazenamento de energia. Este fator impacta, por exemplo, com o processo de descolagem do adesivo. Essas propriedades influenciam a sua reposicionabilidade estrutural em função do tempo, assim como a força da ligação (capacidade de remoção) (Benedek, 2004). Por fim, de modo a entender o seu comportamento viscoelástico é necessário analisar as propriedades dos principais materiais (formulação) especificamente relacionados com os PSA.

Tabela 2.1 - Aplicações técnicas de dispersões aquosas de resina obtidos por análise de fichas técnicas de produto de fornecedores relevantes no mercado atual.

Produto	Descrição	Aplicações	Atributos
Snowtack™ SE780G [a)]	Dispersão aquosa produzida com éster de colofónia estabilizada, sem adição solventes, com estabilizador polimérico. Livre de alquilfenol etoxilado.	► Adesivos PSA de base aquosa (rótulos de papel, filmes de rótulos e fitas) ► Adesivo aquoso (indústrias automóvel e de construção)	− Compatível com polímeros acrílicos, SBR e NR − Melhora a adesão a superfícies com baixa e alta energia superficial − Elevada coesão e estabilidade mecânica
Tacolyn™ 3100 [b)]	Dispersão aquosa produzida a partir de éster de colofónia hidrogenada com pentaeritritol.	► Adesivos/selantes ► Construção de carpetes ► Sistemas automáticos de fecho de caixas e cartões ► Pavimento ► Rotulagem ► Revestimentos protetores (*coatings*) ► Fita adesivas ► Adesivos *water-borne* ► Tintas	− Recomendado para uso com polímeros acrílicos e latex − Excelente estabilidade térmica e UV − Cor clara − Promove performance dos adesivos a altas temperaturas − Resistente a ácidos e alcalinos
Dermulsene RE 1513 [c)]	Dispersão aquosa de éster de colofónia, sem adição de solvente.	► Adesivos PSA ► Fitas e rotulagem ► Construção ► Selantes Formulação de tintas de impressão ► Tratamento de superfícies com tecnologia aquosa	− Compatível com os sistemas poliméricos: acrílico, SBR, NR, Neopreno, EVA, PVAc

Fontes:
[a)] (LAWTER Company, 2011)
[b)] (EASTMAN, 2018)
[c)] (DRT, 2021)

Como mencionado atrás, as propriedades de uso final mais importantes dos PSA são a propensão à rotulagem, muito influenciada pelas propriedades adesivas *peel* (medido pela força necessária para quebrar a ligação adesivo-meio) e *tack* (medido pela rapidez com que se forma a ligação adesivo-meio sob ligeira pressão), o comportamento ligante, assim como a capacidade de remoção ("*peeling off*"). A tecnologia industrial de aplicação de etiquetas (rotulagem) implica a sua aplicação manual ou, mais regularmente, processos mecânicos para os quais são fabricados rolos de etiquetas que são aplicados a alta velocidade por componentes mecânicos em linha. Este tipo de tecnologia implica um equilíbrio adesivo/coesivo específico em termos de elevado *tack*, *peel*, *shear* e restantes propriedades reológicas. A adição de *tackifiers* na formulação de adesivos tem concretamente o objetivo de aumentar a aderência (efeito "cola").

Para garantir a aplicabilidade, o adesivo deve estar no estado líquido. Este pode ser alcançado por aquecimento – adesivos do tipo *hot melt*; dissolução – adesivos à base de solvente; ou dispersão – dispersões adesivas. Dissolver ou dispersar o adesivo produz um sistema diluído de adesivo cujas propriedades físico-químicas e reológicas derivam do líquido transportador. Geralmente os produtos mais utilizados na indústria são as soluções de adesivo à base de solvente e as dispersões de adesivo de base aquosa.

Um PSA típico é derivado de um material elastómero capaz de formar filme, como a borracha natural, o estireno-butadieno (SBR), o silicone, o nitrilo e a borracha acrílica. O elastómero fornece flexibilidade, facilidade de aderência e coesão quando combinado com agentes de aderência, pigmentos, plastificantes, ceras e óleos. Borracha natural representa 45% do material elastómero utilizado como matéria-prima na fabricação de adesivos; copolímeros em bloco e acrílicos à base de água totalizam 40%, e a restante parte refere-se a principalmente a acrílicos à base de solvente.

Em suma, os PSA são materiais amorfos, viscoelásticos e o seu comportamento reológico é caracterizado pela viscosidade e módulo elástico. Como a viscosidade, o modulo elástico e a temperatura de transição vítrea (T_g) são dependentes da composição química, alterações na composição influenciam diretamente essas variáveis.

De acordo com o descrito na Patente US 5,051,485 por Schmid, et al. (1991), quando se pretende produzir adesivos do tipo PSA é desejável prepará-los a partir de emulsões aquosas de resina, às quais a adição de aditivos como plastificantes, diluentes, emulsificantes e estabilizadores, deve ser reduzida ao mínimo. Tais materiais, especialmente os emulsificantes, podem causar efeitos adversos nas propriedades funcionais do adesivo, como por exemplo, migrarem para a superfície e promoverem a rutura da estrutura.

Kim, et al. (2007) produziram emulsões acrílicas de adesivos PSA de base aquosa recorrendo a dispersões *water-borne* comerciais compostas por diferentes ésteres de colofónia. O trabalho reporta a análise de propriedades das dispersões de resina

utilizadas, apresentando o valor de temperatura de transição vítrea das dispersões, assim como das emulsões de adesivo, utilizando as diferentes dispersões e variando as proporções. A Tabela 2.2 e a Figura 2.10 apresentam esses resultados obtidos por recurso por calorimetria diferencial de varrimentos (DSC).

Tabela 2.2 - Propriedades de transição vítrea de dispersões aquosas produzidas a partir de diferentes ésteres de colofónia.

Produto [a)]	E-720	E-730-55	E-650
Componente base	Éster de glicerina de colofónia estabilizada	Éster de pentaeritritol de colofónia estabilizada	Éster de pentaeritritol de colofónia polimerizada
T_g (°C)	55,4	78,3	103,1

[a)] Super Esteres E, Arakawa Chemical Co. Ltd., Japan
Fonte: (Kim, et al., 2007)

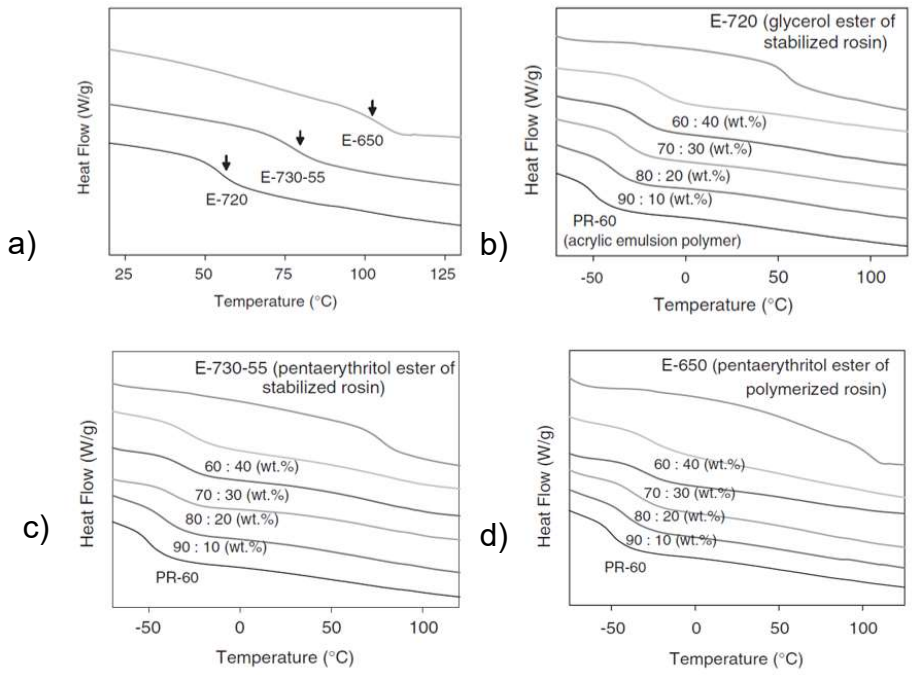

Figura 2.10 - Termogramas DSC. (a) Dispersões tackifier de estéres de colofónia. (b) Emulsão acrílica PSA com E720. (c) Emulsão acrílica PSA com E730-55. (d) Emulsão acrílica PSA com E650.

É de interesse notar que, como teoricamente esperado, a temperatura de transição vítrea das dispersões aumenta na medida em que a resina base tem uma estrutura

molecular mais complexa e um ponto de amolecimento mais alto. Os valores de T_g obtidos pelos autores para as emulsões de adesivo demonstram alterações graduais entre -48 e -15 °C. O comportamento dos *tackifiers* é similar entre as diferentes emulsões até cerca de 40% (m/m) na mistura. No entanto, o artigo publicado demonstra que a situação muda a partir desse valor. No caso da emulsão com éster de pentaeritritol de colofónia estabilizada, verificou-se que acima dos 40% (m/m) surgem dois valores de T_g. No caso da emulsão com éster de pentaeritritol de colofónia polimerizada, verificou-se que surgem dois valores de T_g entre a composição de 70-90% (m/m). Enquanto o éster de colofónia estabilizado com glicerol demonstrou ser miscível com a emulsão acrílica PSA em toda a gama de proporções de mistura, os demais não apresentaram essa miscibilidade.

A contextualização deste exemplo prático permite refletir sobre uma questão importante. Importa reter que diferentes derivados de colónia — resinas base com diferentes características físico-químicas — produzem dispersões aquosas de resina com características físico-química diferentes, que por sua vez afetam diretamente as características do adesivo, sendo este produzido por mistura de emulsões.

2.4 – Produção de emulsões de resina

A variedade de aplicações para os adesivos teve um impacto enorme no desenvolvimento de formulações em sistemas à base de água, tendo-se criado uma necessidade de mercado que ainda se verifica na atualidade e que deu origem à publicação de algumas patentes mais recentes. Por este efeito, verificou-se também uma procura de mercado dentro da indústria dos derivados de colofónia com pontos de amolecimento mais baixos. Resinas de baixo ponto de amolecimento são inerentemente mais passíveis de serem incorporadas em dispersões aquosas estáveis (Schmid, et al., 1991), e possíveis de produzir à pressão ambiente. Quando se pretende produzir dispersões tendo por base resinas de ponto de amolecimento mais elevado, é facilmente percetível a necessidade de operar sob pressão. De seguida apresentam-se processos de produção de emulsões aquosas de resina publicadas em patentes por diferentes autores.

Com o objetivo de produzir dispersões aquosas de polímero e *tackifier*, livres de solvente, Aydin, et al. (1996) descreve na patente US 5,534,571 a forma como produziram as dispersões de colofónia a integrar no processo de produção da dispersão aquosa final desejada, orientada para o uso e aplicação em adesivos de contacto e pavimento. Sob agitação permanente, aqueceram a colofónia acima do seu ponto de amolecimento (70 °C – 90 °C), à qual adicionaram água e solução de amónia (concentração mássica de 25% (m/m)), nas quantidades de 250 g, 300 g e 15 g, respetivamente, a fim de obter uma dispersão com 60,9% de teor de sólidos e pH=7,8. Os autores mencionam na publicação que esta formulação poderá conter outros

aditivos, no entanto consideraram preferencial não conter. Alguns ou todos os grupos ácidos da colofónia são convertidos em grupos de sal, antes ou durante a mistura com a fase aquosa, razão pela qual adicionaram elevada concentração de base (neutralizante).

Geoghegan, et al. (2001) produziu dispersões aquosas de resina em balões de fundo redondo com três tubuladuras. Carregaram o balão com 250 g de resina e aqueceram até 98 °C. A montagem completa consiste na instalação de num agitador mecânico, uma sonda de temperatura e uma coluna de condensação. Utilizaram um éster resínico com ponto de amolecimento de 83 °C. Após o seu aquecimento até à mudança de estado, adicionaram uma solução contendo 25 g de água, 15 g de surfactante derivado de ácidos de colofónia, 0,25 g de KOH e promoveram agitação durante 1 hora a velocidade moderada. Após essa hora, foi atingido o ponto de inversão adicionando água quente muito lentamente até obterem um teor em sólidos de 60%.

Para produzir dispersões aquosas de resina, Boonstra, et al. (2007) recorreram a um reator de aço inoxidável (de 4 L) com aquecimento elétrico, equipado com agitador de tipo hélice e raspador com movimento circular sobre o eixo em direções opostas. Produziram a emulsão à escala de 3,5 kg. Para tal, 100 partes de resina foram aquecidas a 100 °C e foram adicionadas 7 partes de surfactante e 20% de KOH. O *ratio* de surfactante e KOH foi escolhido de forma a obter um pH final da dispersão entre 6-7. A mistura foi homogeneizada por 1 minuto a 150 rpm e a velocidade foi de seguida aumentada para 250 rpm. Água quente foi adicionada num caudal de 50 g/min.. Diminuiu-se a temperatura a 90 °C até o sistema inverter para uma dispersão óleo-em-água. Os autores referem que com este método a inversão normalmente ocorre após 10-20% da água ser adicionada (tendo por base a massa de resina). Depois da inversão adicionaram a restante água com o dobro do caudal 100 g/min.. Recomendam que a dispersão arrefeça à temperatura ambiente e só depois seja descarregada do reator. Obtiveram uma dispersão com pH entre 6-7 e tamanho médio de partícula entre 200-300 nm.

Miller, et al. (2007) apresentam um método de produção semelhante aos restantes autores. Propõem que a um vaso se adicione 380 g de éster resínico e 2 g de hidroxitolueno butilado (BHT), um antioxidante muito utilizado pela indústria, na estufa à temperatura de 120 °C. até que as matérias fundam e posteriormente inseri-lo numa manta de aquecimento. Após a montagem de agitador e termopar, sugerem que se promova a agitação e se baixe a temperatura até 85 °C. Sugerem depois a adição de 21 g de surfactante do tipo aniónico e, passados 5 minutos de agitação, 9 g de KOH (concentrado a 45%), seguido de mais agitação. Este método diferencia-se dos outros autores neste ponto, em que se adiciona 20 g de *wood rosin*. Cerca de 20 minutos depois sugerem o início da adição de água desionizada acima dos 80 °C, em incrementos de 10 mL. Após a adição de 400 mL de água, deixam arrefecer a dispersão abaixo de 40 °C, realizam uma filtração (com peneiro de 180 μm) e acertam

o teor em água. Com este método obteve-se uma dispersão com teor em sólidos de 56%, pH de 9 e diâmetro médio de partícula de 200 nm, medido pelo método instrumental de difração de laser.

Aarts, et al. (2015) patentearam um método de produzir dispersões de *tackifier* relativamente recente. Para produzir a dispersão aqueceram 1600 g de éster de glicerina (com ponto de amolecimento de 82,8 °C e índice de acidez 13,1 mg KOH/g) num vaso com aquecimento à temperatura de 120 °C. Quando totalmente amolecida e homogénea, sob agitação constante, adicionaram à resina 40 g de trietanolamina (ETA), 64 g de um produto de reação não explicitado e 29% em massa de surfactante do tipo aniónico (produto Rhodapex AB20 do fornecedor Rhodia Company). Realizaram a adição de água a 90 °C até a dispersão atingir a inversão, tendo correspondido a uma adição gradual de 200 mL. Após a inversão acertaram o teor de água com adição de 1500 mL de água quente.

Yang, et al. (2020) produziram dispersões de resinas *waterborne tackifier* recorrendo a dispersores mecânicos para impulsionar a emulsão. Ao contrário dos autores anteriormente citados, estes desenvolveram a produção em processo contínuo. Consideram a corrente dispersa a constituída por um derivado de colofónia (éster de glicerina). Por outro lado, consideram a fase contínua a corrente que contém água. Definem como desejável a adição de estabilizadores, neutralizantes de pH ou outros tipos de aditivos ou compostos químicos à corrente dispersa previamente à mistura. Prepararam dispersões aquosas de resina com metodologias diferentes recorrendo às matérias-primas descritas na Tabela 2.3 de acordo com a ordem de eventos apresentada em seguida. Primeiramente misturaram éster de glicerina (índice de acidez = 15 mg KOH/g e ponto de amolecimento 90 °C) com dispersante na proporção mássica 9:1, à pressão de 2 bar, temperatura de 86°C e agitação mecânica de 250 rpm. Após homogeneização, neutralizaram a mistura com KOH (solução 50%) e iniciaram a adição de água à temperatura de 90 °C com um caudal controlado de 46,56 mL/min. De seguida, produziram uma segunda dispersão – comparativa - com outra formulação. Nesse caso, adicionaram num balão 5 g de surfactante do tipo aniónico, 50 g de éster de glicerina e 5 g solvente, homogeneizando à temperatura de 95 °C. Após amolecimento da mistura em agitação constante, adicionaram 50 g de água fervente e com agitação (10 minutos). Por fim, produziram adesivos PSA com as dispersões produzidas para analisar os diferentes desempenhos. Como referência de desempenho, produziram um adesivo PSA com a dispersão aquosa de resina SnowTack SE 780G da empresa Lawter Company. Os inventores caracterizaram as dispersões produzidas em parâmetros de controlo de qualidade, assim como realizaram testes de desempenho aos adesivos produzidos laboratorialmente com estas dispersões nas suas formulações. Os resultados que apresentam podem ser consultados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Descrição das matérias-primas apresentadas na Patente US 10,544,335 B2.

Formulação	Dispersão	Dispersão comparativa	Descrição
Resina	Éster de glicerina	Éster de glicerina	S-202, Guangdong Hualin Chemical Company
Dispersante	Copolímero ácido acrílico e etileno (EAA)	-	Primacor Eaa 5980i, The Dow Chemical Company
Neutralizante de pH	Hidróxido de potássio	Amoníaco	Sinopharm Chemical Reagent Company
Surfactante	-	Éster de fosfato	Aniónico, Rhodafac Re-610, Rhodia Company
Solvente	-	Etanoato de butilo	Sinopharm Chemical Reagent Company
Base	Aquosa	Aquosa	-

Tabela 2.4 - Resultados apresentados na Patente US 10,544,335 B2.

Parâmetros		Dispersão 85% S-202:15% EAA	Dispersão comparativa 91% S-202:9% RE-610	Descrição
Controlo de Qualidade Final	Tamanho de partícula	752 nm	500 nm	Malvern Zetasizer Nano ZS
	Teor de sólidos	50,54%	52,31%	Gravimetria
	Viscosidade	246 cP	90 cP	Viscosímetro Brookfield RVDV, 63# spindle
	pH	7,8	7,2	Mettler Toledo SevenEasy™ pH meter
Testes de Desempenho de adesivos PSA	Shear Resistance	18,8	4,0	1inch*1inch*1kg, aço inoxidável
	Aging-Loop Tack-SS	9,3	7,0	($N/inch^2$)
	Loop Tack-HDPE	11,3	11,6	

Na discussão de resultados relataram que a dispersão com melhor desempenho foi a produzida com dispersante (copolímero de ácido acrílico e etileno), tendo esta demonstrado resultados significativamente melhores (melhor *Shear Resistance* e *SS Loop Tack*) em relação à formulação com surfactante. No entanto, ambas as dispersões obtidas foram reprodutíveis e aprovadas.

É importante com isto reter que a formulação adequada vai depender sempre da especificidade da aplicação pretendida para o produto.

2.4.1 – Reflexão

Apesar da evolução industrial e do aumento do número de publicações nesta área referente à colofónia e seus derivados, a produção de emulsões aquosas de resina em específico ainda é um tópico com pouca literatura disponível e recai sobre um mercado dominado por produtores líderes à escala mundial. Em Portugal, por exemplo, só existe um produtor atualmente. É um mercado altamente competitivo e exigente, uma vez que atingir uma capacidade de produção elevada deste tipo de produto representa um grande desafio do ponto de vista operacional. Do ponto de vista prático, desenvolver uma formulação requer um processo de investigação muito baseado na componente experimental. No que toca a surfactantes, ingredientes indispensáveis à formulação, de facto existem muitos em oferta no mercado atual. No entanto, encontrar surfactantes perfeitamente compatíveis com derivados de colofónia em si, já se torna um desafio mais complexo. As informações acerca de métodos e processos de produção que vão sendo conhecidas e transmitidas dentro da indústria geralmente fluem entre fornecedores, engenheiros responsáveis, gestores ou comerciais, mas sempre no sentido da preservação do segredo industrial.

Através da revisão bibliográfica foi possível apresentar à empresa, no contexto do trabalho, descrições mais detalhadas acerca da produção que pudessem formar parte de decisões acerca da metodologia e das formulações a definir, e que possibilitassem o enquadramento do que já é feito atualmente pelos competidores.

Em suma, todas as informações específicas relevantes foram encontradas sob forma de patentes, uma vez que todos os processos conhecidos se encontram protegidos pelas empresas que dominam o mercado atual. Ao longo deste Capítulo várias empresas deste contexto industrial são mencionadas pois constituem as principais fontes de informação técnica. Revelou-se imprescindível durante a pesquisa consultar documentos de fornecedores dentro da *network*, como fichas técnicas de produto, catálogos de produto, entre outros. Isto tem relevância também no sentido em que é importante enquadrar parte do contexto externo da empresa, no que diz respeito ao seu posicionamento na cadeia de mercado, entre os fornecedores e competidores que naturalmente se destacam na atualidade.

Várias informações podem ser retiradas, de uma forma geral, tendo por base patentes, mas é conveniente relembrar que:

- Se uma patente refere a utilização de um surfactante X, não existe interesse em realizar experiências práticas no contexto do desenvolvimento do presente trabalho utilizando esse surfactante X. Sendo que está patenteado, a empresa sempre terá entraves/*royalties* à produção à escala comercial recorrendo a esse surfactante. É conveniente sim, realizar testes práticos que conduzam ao desenvolvimento de formulações que não se encontrem já protegidas em patente e que possam ser propriedade da empresa.

— Considerando a forma estratégica e técnica como as informações são descritas nas patentes, qualquer tentativa de reprodução literal está sujeita em primeira instância à falha. Assim, é sempre necessária a realização de testes e experiências que permitam chegar às verdadeiras condições da formulação (percentagens, constituintes e condições de operação).

Após uma análise geral de todo o enquadramento teórico e estado da arte, os aspetos comuns e fulcrais retidos e considerados para o desenvolvimento do trabalho são:

— O produto obtido através da produção de emulsões aquosas de resina é mais comummente referido em contexto industrial e comercial por dispersões aquosas de resina;

— Pela maioria dos autores, a produção de emulsões (ou dispersões) aquosas de resina é feita por processo de produção *batch*, num reator onde os ingredientes são adicionados em determinada ordem e condições processuais, promovendo a dispersão de uma fase na outra;

— Por definição, a emulsão do tipo O/A considera a dispersão da fase óleo na fase aquosa. Neste contexto específico, a fase óleo é composta pela resina base, dispersa na fase aquosa;

— Dispersões aquosas de resina podem ser produzidas a partir de colofónia, mas de uma forma geral, o mais comum é serem produzidas com derivados de colofónia, sendo que os mais referidos na literatura são ésteres de colofónia com pontos de amolecimento mais baixos;

— Quando se produzem dispersões a partir de resinas com ponto de amolecimento baixo, o processo pode ser conduzido à pressão ambiente. A literatura sugere que dispersões produzidas a partir de resinas com ponto de amolecimento mais elevados, como por exemplo ésteres de pentaeritritol, requerem o processo sob pressão (Schmid, et al., 1991);

— O método aplicado mais comum entre os autores para produção das dispersões aquosas de resina é o método inverso. Este método consiste em iniciar o processo com a fase óleo, resina em estado de amolecimento, e inverter a emulsão com a adição progressiva de água. Passa-se do estado inicial da emulsão água em óleo (A/O) ao estado óleo disperso em água (O/A);

— À resina aquecida são adicionados hidróxido de potássio, dispersante ou surfactante e água;

— Os surfactantes mencionados como mais compatíveis com resinas são os do tipo aniónico. Em contrapartida, os do tipo catiónico são mencionados como indesejáveis;

— A adição do KOH destaca-se como um aspeto em comum descrito pelos autores. A sua função é mencionada como sendo neutralizante do pH. É deduzível que essa pode não ser a única função direta do KOH. Quando a um éster é adicionado a uma base forte, como uma solução alcalina de KOH, dá-se a desesterificação por meio de uma reação de saponificação. Desta reação resulta um álcool e um sal alcalino de um ácido carboxílico, ou sabão. Os sabões são muitas vezes utilizados eles próprios como agentes surfactantes, o que leva a acreditar que os próprios sabões produzidos pela resina base utilizada, podem contribuir para a formação das micelas. Esta teoria pode ter sido uma das bases de suporte dos autores Geoghegan, et al. (2001) quando analisaram a produção de surfactante através de ácidos resínicos;

— Cada combinação (resina:KOH:surfactante), em determinadas condições processuais consiste num sistema. Por sua vez, cada sistema tem as suas particularidades específicas. As percentagens de formulação têm de ser otimizadas para cada situação em específico e não se podem generalizar comportamentos entre dispersões oriundas de sistemas diferentes;

— A adição de água fervente é sempre referida como progressivamente crescente. Isto sugere que se comece por adicionar água com um caudal inferior e, à medida que a inversão ocorre, o caudal de água pode ser aumentado sem provocar o colapso do sistema de dispersão;

— Comercialmente o mais comum é encontrar dispersões com as seguintes características: teor de sólidos variável entre 50 – 60%; pH entre 7 – 9; tamanho médio de partícula entre 200 – 300 nm;

— Do ponto de vista de parâmetros de controlo de qualidade de dispersões aquosas de resina, existem quatro parâmetros fundamentais: teor de sólidos; pH; viscosidade e tamanho de partícula. Esta constitui a caracterização físico-química genérica das dispersões, sendo que normalmente nas fichas técnicas de produto também são apresentadas características da resina base (como sejam o índice de acidez e o ponto de amolecimento). O presente trabalho enquadra-se neste âmbito — desenvolvimento e otimização de formulações para produção de dispersões aquosas de resina e sua caracterização, pelo que usaremos as quatro características listadas acima para análise;

— Além do controlo de qualidade analítico, a caracterização das dispersões aquosas de resina contempla ainda uma segunda parte relacionada com testes de desempenho em adesivos — parte que não está no âmbito do trabalho desenvolvido. Consiste em produzir adesivos com as dispersões produzidas e executar testes físicos aos adesivos. Os principais testes conduzidos são: *Loop Tack*, *Peel Adeshion*, *Shear*, tal como mencionado no ponto 2.3.2 – Aplicação técnica em adesivos do tipo PSA e que serão brevemente analisado no ponto 2.5.3 – Emulsões. É importante referir que esta parte da caracterização é igualmente importante para aprovar uma formulação de dispersão. É possível que uma dispersão se encontre conforme relativamente a todos os parâmetros de controlo de qualidade analíticos e, no entanto, seja desconsiderada caso não tenha um bom desempenho de funcionalidade no adesivo, de acordo com estes testes específicos.

2.5 – Métodos de caracterização de propriedades físico-químicas

O presente subponto descreve os métodos instrumentais e analíticos utilizados para caracterizar as propriedades físico-químicas dos vários produtos químicos em estudo. O subponto divide-se em três subsecções, respetivamente, métodos de análise para colofónia, para derivados de colofónia e para dispersões aquosas de derivados de colofónia, para as quais são apresentadas as especificações técnicas, parâmetros de controlo de qualidade e uma descrição dos métodos analíticos relevantes.

2.5.1 – Colofónia

A colofónia é classificada e comercializada tendo por base a sua cor, sendo que se atribui maior valor e maior qualidade à colofónia com tons amarelos mais claros. Neste aspeto, a mais desejada (e valorizada) é designada por colofónia *Water-White* (WW), sendo esta a mais pálida que se consegue produzir. Em grande parte, a sua qualidade também deriva de fatores genéticos, como a espécie da qual foi obtida a goma, assim como de fatores associados ao processamento. Os critérios de qualidade podem variar de acordo com a aplicação técnica que se pretende. No entanto, de forma geral, a cor, o ponto de amolecimento e o índice de acidez são indicadores fundamentais.

Uma vez que a colofónia é caracterizada como um sólido vítreo, o ponto de amolecimento (e não o ponto de fusão) corresponde à temperatura a que ocorre o amolecimento quando fornecida energia na forma de calor. Um ponto de amolecimento usual para colofónia enquadra-se na faixa 70-80 °C. Uma vez que a colofónia é um material ácido e a indústria que a consome a jusante depende da sua funcionalidade ácida, um alto índice de acidez é um indicador de qualidade, variando

entre 160-170 mg KOH/g. Na Tabela 2.5 são apresentadas especificações técnicas típicas para colofónias.

Tabela 2.5 - Especificações técnicas de qualidade em colofónias.

	Especificações de produto [a)]		
Parâmetro	Elliotti Gum Rosin	Natural Wood Rosin	Unidades
Índice de acidez	155 – 170	155 – 170	mg KOH/g
Ponto de amolecimento	70 – 82	72 – 82	°C
Cor Gardner	7 max.	10 max.	Nº Padrão Gardner
Cristalização	> 24	N/A	Horas
Compostos orgânicos voláteis	0,5 max.	N/A	mL
Ácidos resínicos	88 - 92	88	%
Índice de saponificáveis	160 - 170	-	mg KOH/g
Insaponificáveis	10 max.	-	%

Do ponto de vista industrial, a qualidade da colofónia e seus derivados é avaliada com base nos parâmetros fundamentais em seguida listados (Stump, 1989):

— O índice de acidez é uma medida da quantidade de grupos carboxílicos livres; uma diminuição neste valor é indicativa de descarboxilação (ou contaminação). Por definição, entende-se por índice de acidez a quantidade de hidróxido de potássio, expressa em miligramas, necessária para neutralizar por titulação os ácidos livres existentes em 1 g de amostra a analisar. A concentração de ácidos resínicos na colofónia é determinante na reatividade que esta apresenta posteriormente, e consequentemente nas propriedades dos seus derivados. Por esta razão, o índice de acidez é um parâmetro importante da colofónia como matéria-prima, e dos produtos derivados que se produzem. Ensaios analíticos podem ser adaptados da Norma de Referência ASTM D465-96.

— A cor é uma medida da oxidação, ou contaminação, da resina. A sua intensidade é um fator prejudicial na maioria das aplicações e um aumento na intensidade da cor é tomada como uma indicação de diminuição da qualidade. A quantificação da cor é realizada através do método que se adequa à determinação da cor de produtos químicos cuja tonalidade varie entre o amarelo-pálido e o castanho vermelhado. O ensaio aplica-se a amostras de colofónias e aos seus derivados. A cor Gardner é a unidade de medida mais usada e a sua determinação realiza-se

por comparação direta com padrões de referência, numerados de 1 a 18. Ensaios analíticos podem ser adaptados da Norma ASTM D 1544.

— O ponto de amolecimento é a temperatura à qual a resina sólida se deforma sob efeito de uma força, passando a um estado fluido; este valor influencia fortemente a adequação do produto às aplicações técnicas desejadas. O método de anel e bola (Ring & Ball) é usado na determinação do ponto de amolecimento em amostras sólidas de produtos resinosos, incluindo colofónia e derivados. De acordo com as Normas específicas, ISO EN 4625, ASTM D 36 e ASTM E 28, o ponto de amolecimento é definido como a temperatura a que um anel com amostra se deforma por ação do peso de uma esfera de aço calibrada, quando a amostra é aquecida a 5 °C/min num banho e percorre 25,4 mm (1 pol).

— O número de saponificação, é uma medida da quantidade total de grupos carboxílicos livres e combinados; uma diminuição neste valor é indicativa de descarboxilação dos ácidos resínicos. Para determinar este parâmetro, dissolve-se a amostra em álcool e adiciona-se a solução de KOH. A mistura é colocada em refluxo durante uma hora, e após arrefecida é titulada com ácido sulfúrico com indicador de fenolftaleína (ou azul bromotimol). As unidades do resultado são também expressas em mg KOH/g de amostra.

2.5.2 – Derivados de colofónia

A Tabela 2.6 lista os parâmetros de controlo de qualidade tipicamente praticados para diferentes derivados de colofónia.

Tabela 2.6 - Especificações técnicas típicas de derivados de colofónia.

Controlo de Qualidade	Ésteres de trietilenoglicol	Ésteres de pentaeritritol	Ésteres de glicerol	Unidades
Índice de acidez	< 20	< 20	< 15	mg KOH/$g_{amostra}$
Ponto de amolecimento	Resina líquida	90 - 160	70 - 90	ºC
Cor Gardner	< 4	< 4	< 4	Padrão cor Gardner
Viscosidade	< 120 000 (20ºC)	-	-	mPa.s

Fonte: (Pine Rosins, 2019)

Os métodos de caracterização físico-química aplicáveis aos derivados de colofónia são idênticos aos descritos anteriormente para analisar a colofónia. Uma particularidade: nos derivados de colofónia é mais usual a medição da viscosidade. Alguns derivados de colofónia, como os ésteres de trietilenoglicol, são resinas líquidas à temperatura ambiente e como tal não é determinado o ponto de amolecimento, mas é sim realizada a caracterização reológica. Neste tipo de resinas a viscosidade é determinada instrumentalmente por reómetro, geralmente a uma temperatura na gama de 20-35 °C.

Nos restantes derivados de colofónia pode ser de interesse determinar a viscosidade à temperatura de fusão (*melt viscosity*). É comum medir-se a viscosidade de ésteres em viscosímetros Brookfield a temperaturas de 120 °C, 160 °C e 170 °C. Este dado pode aportar informação relevante relacionada com as condições de processamento e operação industrial do produto nas indústrias a jusante (já na posse do cliente).

O princípio geral de funcionamento do viscosímetro Brookfield consiste na medição da resistência ao movimento sobre um eixo de um *spindle*, medido através do torque necessário para manter esse *spindle* submergido na amostra a uma determinada velocidade rotacional e a temperatura constante. Os resultados obtidos diretamente pelo viscosímetro são dados nas unidades de milipascal segundo (mPa.s) (reómetro) e centipoise (cP) (viscosímetro rotacional).

2.5.3 – Emulsões aquosas de derivados de colofónia

Aqui listam-se os métodos de caracterização físico-química de emulsões aquosas de derivados de colofónia. Estes são os métodos usados regularmente no laboratório de Controlo de Qualidade e imprescindíveis ao desenvolvimento do trabalho de I&D. Assim, foi necessário primeiramente fazer uma pesquisa de especificações técnicas de produto.

Antes de listar os métodos de caracterização, analisaram-se quais os parâmetros de qualidade que são vulgarmente usados para contratualização desta tipologia de produtos. Obviamente que os métodos a implementar terão de permitir dar resposta à conformidade/não conformidade do produto face às especificações do cliente, e é nessa medida que se analisam primeiramente os parâmetros necessários ao estabelecimento da conformidade.

A primeira estratégia enquadrada nesta análise foi obter informações concretas acerca de especificações técnicas estabelecidas para emulsões aquosas de resina recorrendo a informação contida em fichas técnicas de produto/produtores atuais. Desta forma, foi possível fazer um levantamento do nível de qualidade exigido pelo mercado e definir um plano de controlo analítico que permita à empresa enquadrar-se nessa realidade e competir diretamente com os produtos existentes, na lógica em que

o que existe em oferta no mercado presentemente é correspondente à procura atual e esses constituem os requisitos mínimos a atingir numa primeira instância.

Num segundo passo, bastante mais desafiante, a análise foi ao nível da racionalização de como o novo produto irá aportar um valor diferenciado de forma a potenciar o posicionamento no mercado, indo de encontro a especificações à medida dos clientes.

De forma a determinar especificações técnicas de produto para dispersões aquosas de resina foram analisadas fichas técnicas de produtores líder em destaque neste mercado. A Tabela 2.7 sumaria uma comparação de especificações técnicas comerciais para dispersões aquosas de ésteres de colofónia disponíveis no mercado atual.

Tabela 2.7 - Especificações técnicas de dispersões aquosas produzidas com éster de colofónia e respetivos parâmetros de controlo de qualidade.

Controlo de Qualidade	**EUA**	**EUA**	**França**
	LAWTER™ [a)]	**EASTMAN** [b)]	**DRT** [c)]
Propriedade	Snowtack™ SE780G	Tacolyn™ 3100	Dermulsene RE 1513
Tamanho de partícula	0,6 μm[1)]	250 nm	350 nm
Teor de sólidos	55% [2)]	55%	56%
Viscosidade	300 mPa.s [3)]	900 cP [3.1)]	240 mPa.s [3)]
pH	9 [4)]	10 [4)]	9 [4)]
Densidade (25°C)	1,02 g/mL	1,02 g/mL	-
Resíduo ao peneiro	<100 ppm [5)]	0,1% max.	-
Validade	-	274 dias	-

[a)] Fonte: (LAWTER Company, 2011)
[b)] Fonte: (EASTMAN, 2018)
[c)] Fonte: (DRT, 2021)

[1)] Difração de laser
[2)] Estufa; 45 min, 135°C
[3)] Brookfield, @50rpm, 20°C
[3.1)] Brookfield 25°C
[4)] Elétrodo de pH; 20°C
[5)] Filtro 100μm

Tendo por base a análise prévia, de seguida listam-se os parâmetros de controlo de qualidade definidos internamente e que naturalmente são considerados para medir a performance de novas emulsões e descrevem-se os respetivos métodos analíticos implementados para proceder à sua caracterização.

— O teor em sólidos de uma dispersão, que corresponde ao resíduo seco obtido após a eliminação do líquido dispersante de uma amostra (por secagem), em estufa, por evaporação, a temperatura definida de 105 ºC, durante 1 hora. A

análise gravimétrica deve ser realizada em triplicado e devem obter-se pelo menos dois ensaios concordantes. O teor de sólidos é dado pela Equação (1), para a qual o parâmetro $massa_{final}$ corresponde à massa obtida na pesagem final do cadinho com o resíduo obtido. Sendo que apenas é evaporada a água presente, o resíduo seco representa na maior parte o teor de resina presente na dispersão, mas também inclui resíduo dos restantes constituintes adicionados.

$$Teor\ Sólidos\ (\%) = \frac{massa_{final} - massa_{cadinho}}{massa_{amostra}} \times 100 \qquad \text{(Equação 1)}$$

— O pH visa medir o nível de acidez ou alcalinidade das dispersões, que é medido através do teor em iões H^+ e OH^- livres por unidade de volume da solução. O pH das dispersões é medido com um dispositivo de medição de pH do tipo eletroquímico. O procedimento consiste em mergulhar o elétrodo do equipamento diretamente na dispersão e verificar o valor obtido. Tal é possível tratando-se de uma dispersão à base de água.

— A viscosidade de uma dispersão, que é medida num viscosímetro Brookfield do tipo rotacional que permite a determinação da viscosidade dinâmica de um fluido através da medição do torque num *spindle* em rotação a velocidade constante no centro da amostra. As condições de ensaio são: à temperatura de 25 °C, com o *spindle* RV03, e rotação de 100 rpm. O valor é obtido diretamente do viscosímetro nas unidades de cP, ou mPa.s.

— A distribuição de tamanhos e tamanho médio das partículas, que foi caracterizada através de um analisador de tamanho de partícula da Malvern Instruments, modelo zetasizer Nano ZS. Realizaram-se ensaios de medição da distribuição de tamanhos nas seguintes condições:

- Temperatura: 25 ºC;
- Material: amostras de dispersões aquosas de resina com índice de refração 1,59 e uma absorvância de 0,010;
- Dispersante: Água;
- Diluição: 15 μL da amostra em 3,5 mL de água.

O procedimento consiste na diluição e homogeneização de uma pequena quantidade de dispersão aquosa numa célula e na introdução desta no aparelho, para leitura e obtenção dos resultados. O resultado expressa o tamanho médio de partícula em nm e as curvas de distribuição obtidas.

Relativamente aos testes de desempenho, é importante compreender o significado de *tack*, *peel* e *shear*. *Tack* refere-se à capacidade de um adesivo formar ligação com outro material sob condições de leve pressão e curto tempo de contacto. *Peel* refere-se à força necessária para remover um material sensível à pressão que anteriormente foi aplicado num substrato, num plano com determinado ângulo e removida a uma dada velocidade específica. *Shear* (resistência ao cisalhamento) é a capacidade de uma fita adesiva em resistir a forças estáticas aplicadas no mesmo plano que o apoio.

O método para determinação de *tack* em adesivos PSA está estabelecido no método *"Loop" tack testing* - ASTM D6195, FINAT No 9, PSTC-16, que proporciona um procedimento quantitativo para este indicador de desempenho. Para determinar a *Peel* Adhesion existem os métodos definidos nos referenciais International Standard for Peel Adhesion of Pressure Sensitive Tape PSTC-101; ASTM D3330/D3330M-04(2018). Relativamente à análise de *Shear Adhesion*, os métodos estão estabelecidos em PSTC 107 e Shear Adhesion of Pressure Sensitive Tape ASTM D3654/D3654M-06(2019).

2.6 – Planeamento de experiências fatorial

Nesta secção estabelecem-se os fundamentos do planeamento de experiências para *screening* da importância de potenciais fatores processuais nas variáveis de desempenho. Note-se que um plano de experiências visa maximizar a informação obtida face ao objetivo em concreto tendo em conta os recursos (geralmente número de ensaios) disponíveis.

Em 1943, Kaoru Ishikawa desenvolveu uma das sete ferramentas clássicas da qualidade, o diagrama causa-e-efeito ou espinha-de-peixe. Esta ferramenta procura relacionar graficamente as causas com os efeitos que as mesmas produzem. Embora de extrema utilidade, apenas permite discriminação qualitativa das causas que podem provocar determinado efeito baseado no *know-how* dos engenheiros envolvidos.

Para determinar/validar de forma quantitativa se as mesmas estão a ter um efeito verdadeiramente significativo, no sentido estatístico, recorre-se as técnicas como o Planeamento de Experiências (PE). Estas metodologias baseiam-se na construção de um plano de experiências previamente à sua implementação.

As experiências industriais são realizadas com vários objetivos, um deles é a resolução de problemas críticos, como seja evitar a variabilidade durante processos de fabricação, decidir entre diferentes processos de produção que têm diferentes performances, estudar a influência de determinados fatores, entre outros.

Quando se aplica o PE em problemas de produção específicos, normalmente pretende-se obter a maior precisão estatística possível na resposta, o que contribui na redução do número de produtos com defeitos. Os planos podem também

responder a questões relacionadas com os níveis e parâmetros que influenciam efetivamente o desempenho do produto final (Alberto, 2013).

O PE consiste numa série de testes nos quais se efetuam alterações propositadas em variáveis de entrada com o objetivo de observar e identificar as respostas provocadas nas variáveis de saída de um determinado processo.

De acordo com o definido na norma NP EN ISO 9000:2015, processo é um «conjunto de atividades interrelacionadas ou interatuantes que transformam entradas em saídas». Essa perspetiva muito comum à Engenharia de Processos é aqui revisitada e usada como referencial.

Neste contexto, um processo tal como apresentado na Figura 2.11, pode ser considerado um conjunto de equipamentos e métodos que transformam matérias-primas de entrada num produto final, mas também uma característica (estado) do produto numa medida.

Parte das variáveis de processo (ou fatores) são controláveis ou manipuláveis (x_1, x_2, … x_p), enquanto outras são não controláveis (z_1, z_2, … z_p) e apesar de poderem afetar as respostas, pode não ser de interesse saber o seu efeito. No produto final é objetivo controlar um ou mais parâmetros de qualidade que constituem variáveis quantitativas das respostas observadas experimentalmente (y).

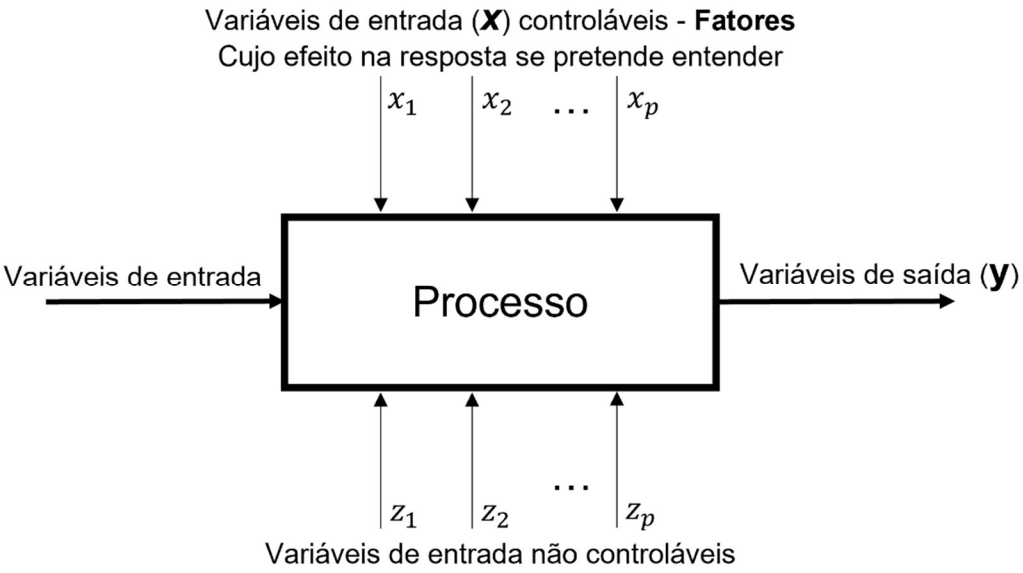

Figura 2.11 – Modelo geral de um processo.
Adaptado de (Montgomery, 2001)

Montgomery (2001) descreve linhas de orientação para estudo de um planeamento estatístico de experiências de acordo com as seguintes etapas:

1. **Definição do problema.** Após devidamente identificado o problema e recolhido o parecer de todos os envolvidos (engenharia, clientes, qualidade, operadores, por exemplo), o problema deve ser bem discriminado, tal como o deve o objetivo

específico do PE. Neste trabalho o objetivo recaiu sobre a determinação de fatores ativos e seleção de variáveis de entrada que influenciam a resposta (isto é, é apenas um estudo de *screening*).

2. **Escolha de fatores e níveis.** Um fator é a variável variada na experiência, para a qual se utilizam dois ou mais níveis. No caso em que os factores são variados discretamente, falamos de experiências factoriais 2^k. Os fatores podem ser quantitativos (por exemplo, temperatura de produção) ou qualitativos (variáveis categóricas). O PE fatorial é uma ferramenta estatística bastante eficiente que permite o estudo de todas as combinações possíveis entre os níveis dos fatores. Por exemplo, se o fator A tem *a* níveis e o fator B tem *b* níveis, cada réplica contém todas as *ab* combinações possíveis dos tratamentos (Montgomery, 2004). Quando cada fator tem três níveis, geralmente usa-se os símbolos "-1", "0" e "+1" para os níveis baixo, intermédio e alto, respetivamente. Na prática, se um fator elegido for a temperatura (que desempenha o papel de variável de entrada a estudar) e esta poder variar entre 60 e 80 °C, então o nível baixo corresponde a uma experiência com a temperatura a 60 °C, um nível intermédio corresponde a uma temperatura de 70 °C e um nível alto corresponde a uma temperatura de 80 °C. Desta forma, as experiências são conduzias com temperatura de 60, 70 ou 80 °C.

3. **Seleção da variável de resposta.** O efeito de um fator define-se como a alteração na resposta produzida pela alteração do fator. Podem ser selecionadas uma ou várias variáveis de saída, coincidindo estas com as respostas do sistema que se pretendem medir (por exemplo, rendimento de um processo, parâmetros de controlo de qualidade, entre outros). Vulgarmente as respostas coincidem com variáveis de qualidade do produto.

4. **Seleção do plano estatístico de experiências.** Esta decisão engloba definir o tamanho da amostra e escolher a metodologia que irá discriminar todas combinações de testes a realizar.

5. **Realização de experiências.** O plano de testes é definido pela respetiva matriz de combinações, bem como delineada a ordem de execução e número de repetições. Como ferramenta para *screening*, neste trabalho aplicou-se o um plano Fatorial Completo com dois fatores a três níveis distintos (matriz 3^k, k=2). O número de tratamentos é igual ao produto dos níveis de todos os fatores (fatorial), e, portanto, serão realizadas noves experiências no total.

6. **Análise de resultados.** Utilizam-se métodos estatísticos para analisar os dados e determinar a existência de fatores revelantes que afetem significativamente as respostas do processo. Por princípio, utiliza-se primordialmente a análise de

variância (ANOVA, metodologia de testes estatísticos de hipóteses) para o estudo dos resultados obtidos (Rice, 1995).

7. **Conclusões.** Concluir sobre as condições ótimas e resultados esperados nas condições ótimas, tendo por base a influência relativa dos fatores ativos, determinando qual a melhor combinação de níveis relativamente ao objetivo a atingir.

Na atualidade o PE é aplicado em vários domínios, com maior destaque para agricultura, engenharia, física, química, sociologia, psicologia, medicina, biologia, genética, entre outros (Oliveira, 2004).

Prinderre, et al., (1998), num estudo na área farmacêutica, recorreram à aplicação de um PE fatorial completo 2^3 para otimizar a estabilidade de emulsões do tipo O/A preparadas com um determinado surfactante, tendo selecionado como fatores ataxa de agitação, a taxa de homogeneização e o tempo de agitação.

Mais recentemente, Pey, et al. (2006) demonstram como aplicar um PE fatorial completo 2^k para investigar o efeito de variáveis de preparação e formulação nas propriedades de nano-emulsões do tipo O/A.

Navarro-Pérez, et al. (2021) similarmente implementaram um PE fatorial completo 2^3 como metodologia para prever a estabilidade física e parâmetros de qualidade de emulsões do tipo O/A de composição cosmética. Incluíram no seu plano de experiências fatores qualitativos (tipo de surfactante, método de arrefecimento) e quantitativos (concentração de ácido esteárico). Estes são alguns exemplos de aplicação de PE ao design de emulsões. Certamente que muitos outros existem, e a utilização da técnica como ferramenta de otimização está hoje totalmente disseminada na indústria.

2.7 – Medidas de desempenho da qualidade

A qualidade tem sido definida de várias formas, por vários peritos, ao longo do tempo. É de facto um conceito complexo e multifacetado. A importância de um aspeto de qualidade particular muda com a natureza do produto e das necessidades dos clientes. De tal forma que, o conceito específico de qualidade muda e adapta-se ao contexto concreto no qual está a ser aplicado. Em contraste com os conceitos de qualidade mais convencionais como “adequação ao uso”, “conformidade com os requisitos/especificações” ou “satisfação do cliente”, Taguchi destacou-se pela sua definição de qualidade associada a “perdas (de valor) para a sociedade”, uma dimensão muito importante (algo economicista) e não antes considerada.

Nesta definição, a qualidade (ou em concreto a sua simétrica – a não qualidade) de um produto é definida como a perda transmitida pelo produto à sociedade desde o momento em que o produto é expedido para o cliente. A perda pode dar-se devido a falha, necessidade de reparação, variação de desempenho, entre outros. Neste enquadramento, um produto de elevada qualidade terá uma perda mínima. Alguns tipos de perda são, por exemplo, devoluções de produtos, custos de garantia, custos de tratamento de reclamações, insatisfação de clientes, tempo e dinheiro gastos pelo cliente. Em garantia, a perda é suportada pelo fabricante e após esse período acaba por ser paga pelo cliente. Independentemente de quem paga esses custos, em última análise, é uma perda para a sociedade.

Nesta filosofia, a perda para a sociedade é medida pelo desvio real das características de qualidade do produto ao longo da produção ao seu valor alvo (Collin, et al., 1997). Tal significa que é uma perda causada pela variação funcional do produto ou pela variação de processo. Taguchi desenvolveu expressões matemáticas que permitem quantificar essa perda e determinar o custo associado ao retrabalho e aperfeiçoamento em qualidade, que podem ser traduzidas num índice de desempenho altamente relevante para quem está na posição de tomar decisões.

Uma das questões levantadas foi “Como podemos medir uma melhoria no desempenho de um produto? Como poderemos medir a eficiência de uma melhoria no nosso processo, ainda que ligeira?”. Neste contexto, descreveu então qualidade como a consistência no desempenho em relação a um valor objetivo. Em várias situações, produtos ou processos não têm um valor alvo, pois deseja-se que este seja zero ou um valor muito alto. Existem três tipos de alvos para as características da qualidade, de acordo com Krishnaiah, et al. (2012):

Nominal – o melhor (*target is the best*)**:** Quando temos uma característica com tolerância bilateral, o valor nominal é o alvo. Ou seja, se todos os produtos forem produzidos com este valor, a variação será zero e é o melhor. Por exemplo, no caso de se pretender que uma dispersão aquosa de resina tenha um teor de sólidos de 55$\pm$1%, a tolerância bilateral enquadra-se entre 54 e 56%, e o objetivo nominal é 55%, i.e., para o qual a variação é zero.

Menor – o melhor (*smaller is the best*)**:** É uma característica mensurável não negativa com um alvo ideal de zero. Por exemplo, quando se pretende obter um produto isento de impurezas.

Maior – o melhor (*larger is the best*)**:** É também uma característica mensurável não negativa que tem um alvo ideal como infinito (+∞).

Para cada característica de qualidade existe uma função que define exclusivamente a relação entre a perda económica e o desvio da característica de qualidade em relação ao seu nominal alvo. Taguchi definiu esta relação como uma função quadrática denominada Função de Perda de Qualidade. Este conceito parte da

consideração básica de que um processo de melhoria contínua e redução da variação de desempenho não pode ser atingido sem que antes se identifiquem as características de qualidade e que se tenha conhecimento acerca dos valores ideais para essas características.

Praticamente todos os produtos têm várias características de qualidade associadas. Nem sempre é económico ou necessário otimizar todas dado que geralmente não têm todas a mesma importância. As características de desempenho de um produto são as características primárias que determinam o desempenho do produto face às especificações dos clientes. A variação no desempenho pode ser medida de forma mais eficaz quando as características de desempenho são mensuráveis numa escala contínua. No entanto, outras características importantes de qualidade podem não ser passíveis de medição numa escala quantitativa, dado à sua natureza; usando nesse caso padrões de atributo para a sua medição.

Quando a característica de qualidade é do tipo Nominal – o melhor, a função de perda de qualidade é dada por:

$$L(y) = k(y - T)^2 \qquad \text{(Equação 2)}$$

$$k = \frac{L(y)}{(y - T)^2} \qquad \text{(Equação 3)}$$

Em que y é o valor da característica da qualidade, $L(y)$ é a perda por produto quando a característica de qualidade é igual a y, T é o valor alvo ou objetivo (*target*) de y, e k é a constante de proporcionalidade ou coeficiente de custo, que depende do custo nos limites de especificação e da largura do intervalo. O conceito de função perda é representado na Figura 2.12.

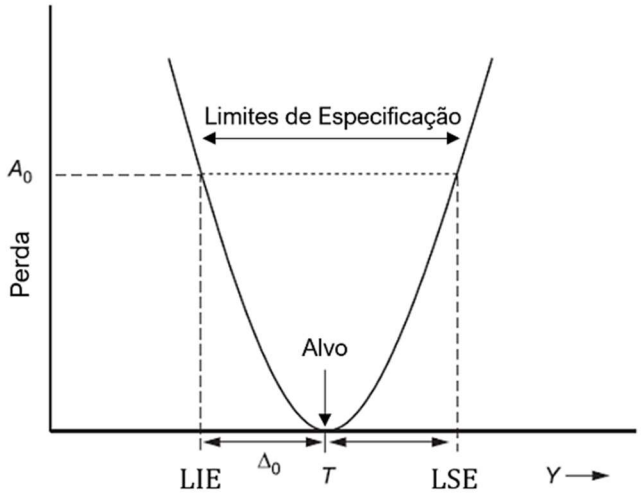

Figura 2.12 - Função Perda de Qualidade de Taguchi para Nominal – o melhor.
Adaptado de (Krishnaiah, et al., 2012)

Quando $y = T$, a perda é '0'. O valor alvo central, T, representa o nível ideal da característica de qualidade. À medida que y se desvia do objetivo T, a perda de qualidade aumenta em ambos os lados de T. Uma perda dentro de A_0 ocorre dentro do limite de especificação ou tolerância. Essa perda é atribuída à variação de qualidade e desempenho (variação funcional). Os dois limites de especificação LIE (inferior) e LSE (superior) constituem limites de especificação simétricos padronizados. O eixo vertical representa a medida do valor de perda devido ao desvio de y em relação a T.

Para o caso de Menor – o melhor, o valor alvo é $T = 0$. Substituindo na Equação 2, obtém-se:

$$L(y) = k(y - 0)^2 = k\,y^2 \quad \text{(Equação 4)}$$

$$k = \frac{L(y)}{y^2} \quad \text{(Equação 5)}$$

Inversamente, para o caso de Maior – o melhor determina-se $L(y)$ através da Equação 6.

$$L(y) = k\frac{1}{y^2} \quad \text{(Equação 6)}$$

$$k = L(y)\,y^2 \quad \text{(Equação 7)}$$

Experiências estatisticamente planeadas, tal como descrito na secção anterior, são um recurso de destaque para determinar os parâmetros que influenciam a variação no desempenho. Segundo Dehnad (1989), Taguchi classifica as variáveis que afetam as características de desempenho de um produto em duas categorias: parâmetros de controlo e fontes de ruído. Os parâmetros de controlo são os parâmetros cujos nominais dos intervalos de especificação podem ser selecionados pelo engenheiro responsável.

A implementação cruzada destes métodos de engenharia da qualidade i.e., *design* de experiências e a ideia de função perda como mecanismo de medição de desempenho permitiram neste trabalho i. a definição de planos de experiências; ii. análise de respostas do processo, iii. a determinação de parâmetros críticos que afetam o desempenho do produto e a definição de um modelo de avaliação multicritério que o permitisse otimizar, e iv. avaliar e comparar os produtos tendo por base o seu índice

de desempenho sustentado pela função perda associada aos parâmetros de controlo de qualidade definidos.

É de notar que as funções perda são usadas para medir o desempenho relativamente a cada uma das quatro variáveis de qualidade consideradas neste trabalho. Na prática, não há apenas uma função perda; mas sim uma para cada qualidade.

Na construção das funções surge normalmente um problema – o cálculo das constantes k. Esse problema é aqui minimizado tendo em conta duas assunções. A primeira é que as funções perdas devem ter custo unitário para os (o) limites de especificação. Isto é, o valor de $L(y)$ para as especificações é 1. Assim, o valor de k depende somente da escala de medida e no caso de cenários "*target is best*", $k = 1/(\frac{LSE-L}{2})^2$.

A segunda consideração é que esta versão "normalizada" das funções perda permite a comparabilidade das performances relativamente às variáveis de qualidade, uma vez que todas funções perda variam entre 0 e 1, sendo, por isso, operacionalizáveis. Note-se que as especificações e o tipo de cenário foram definidos com base em informação dos clientes e principais concorrentes. A seguir apresentam-se as funções perda normalizadas, aqui designadas por $L^{\mathrm{nor}}(y)$. Para o caso de cenários *target is best*, tem-se:

$$L^{\mathrm{nor}}(y) = \frac{4(y-T)^2}{(LSE-LIE)^2} \qquad \text{(Equação 8)}$$

e para os cenários *small is better*:

$$L^{\mathrm{nor}}(y) = \frac{y^2}{LSE^2} \qquad \text{(Equação 9)}$$

A avaliação e medição do desempenho são geralmente mais fáceis quando existe apenas um objetivo definido para o caso em estudo. No entanto na maioria dos casos industriais existem múltiplos objetivos que se pretendem satisfazer, cada um deles usado para medir a performance relativamente a uma variável de qualidade. O conceito de índice de desempenho global representa alguma dificuldade de construção quando se pretende aplicá-lo na área de engenharia, devido a alguns fatores (Roy, 2001):

- Unidades de medida: quando unidades têm diferentes dimensões não podem ser simplesmente adicionadas ou combinadas para formar uma quantidade singular. Esta é a razão primeira para normalizar as funções perda associadas a cada qualidade;

- Pesos relativos: é comum nos estudos científicos que existam vários objetivos a atingir e que estes não tenham todos a mesma importância. É relevante a questão "Como se decide qual é o mais importante? E como se quantifica a importância relativa?". Os pesos relativos geralmente são atribuídos de forma subjetiva, por consenso entre a equipa de projeto durante a fase de planeamento de experiências.

Na próxima secção apresenta-se sumariamente a base teórica que permite converter um conjunto de quatro problemas de otimização uniobjectivo num único problema em que se agregam os objetivos (designado por problema multiobjectivo).

2.8 – Método da soma pesada aplicado à construção de uma medida de desempenho global

Sob uma visão geral, o objetivo principal de uma Empresa é atingir a eficácia no sentido pleno, de tal forma que o processo de gestão é perfeitamente capaz de atingir os objetivos e metas definidos em planeamento. Considerando que uma empresa é um investimento de recursos escassos e que todo o investimento visa adicionar valor aos recursos consumidos inicialmente, conclui-se que um processo de gestão é excelente na medida em que as decisões tomadas conduzem à minimização do custo e maximização das receitas (Moura, et al.). Nesta conjuntura, gerir é praticamente tomar decisão, e assim, o gestor assume o lugar de tomador de decisão nos mais diversos casos, em âmbitos altamente complexos, variáveis, instáveis, indefinidos e sujeitos a circunstâncias específicas de cada contexto. Daí advém a necessidade de definir bases objetivas que apoiem o processo de tomada de decisão, embora não eliminem totalmente a necessidade de interferência subjetiva do gestor responsável.

Aplicando este conceito ao contexto laboratorial, dada a natureza da I&D, na condução de experiências muitas vezes tomam-se decisões sob condições de incerteza, dado que na maior parte das vezes não são conhecidos antecipadamente os resultados que serão obtidos com determinado curso de ação. Dentro deste contexto, é necessário que o responsável pela decisão opte pelo procedimento/produto que demonstre proporcionar o maior fluxo de benefícios para a empresa ou, por uma perspetiva paralela, uma menor perda associada. Outras vezes, apesar dos contextos de decisão serem certos, a decisão ela própria depende de vários objetivos (contextos multiobjectivo) que são incomparáveis (exemplo, se apenas considerarem como objetivos para uma solução industrial o custo e a flexibilidade, estas duas quantidades não poderão ser operacionalizadas diretamente) ou até interdependentes e conflituosos entre si (i.e, a melhoria de um, causa a degradação de outro).

Para a objetividade do critério de seleção da melhor alternativa para atingir os objetivos estabelecidos, são de interesse informações que proporcionem uma antevisão dos resultados decorrentes da escolha das diversas alternativas, daí a

utilidade de modelos quantitativos para minimização do risco da decisão quando se têm alternativas discretas, como o modelo de valor esperado.

O conceito de valor esperado oferece um rumo para selecionar a alternativa que oferece maior retorno e, por isso, a melhor. O valor esperado de uma alternativa é uma medida aritmética ponderada da performance associada a cada critério pelos seus pesos. Note-se que neste caso, o modelo é naturalmente aditivo e os pesos traduzem a forma de operacionalizar critérios à partida não operacionalizáveis. Isto é, os pesos traduzem pontos de indiferença do decisor (Keeney, 1992).

Voltando ao exemplo anterior em que os critérios de decisão eram o custo e a flexibilidade, a título de exemplo, considere-se que as alternativas em jogo são três, e os seus valores de mercado são respetivamente 100, 200 e 250 unidades económicas, garantindo uma flexibilidade de 0,2, 0,8 e 0,85, respetivamente. Os custos normalizados são então 1, 0.333 e 0 e a flexibilidade normalizada das soluções é 0, 0.923 e 1, respetivamente. O objetivo em termos de decisão é a solução que minimize o custo e simultaneamente maximize a flexibilidade. Ora, neste contexto os objetivos são conflituosos entre si, apesar de já serem operacionalizáveis pois já estão ambos expressos numa escala [0,1], têm de ser minimizados em conjunto.

É neste ponto que entra o conceito de "valor" do decisor; a questão fundamental que ele deve responder é "qual o ganho de flexibilidade que ele pretende se o custo subir de 100 para 200, por exemplo?". Admitamos que ele pretende no mínimo um ganho de flexibilidade de 0.5. Em termos de valores normalizados um incremento de custo (normalizado) de 0.667 (de 100 para 200) é-lhe indiferente a um ganho de flexibilidade (também expressa normalizadamente) de 0.461 (de 0.2 para 0.5 na escala inicial). Logo, podemos construir um modelo de pesos a partir deste ponto de indiferença. Isto é, 0.667 unidades de custo normalizado são equivalentes a 0.461 unidades de flexibilidade normalizada. Considerando que os pesos devem somar 1.0, e o modelo de decisão seria aditivo, o peso do custo seria (0.461/0.667)/(1+0.461/0.667)=0.408 e o da flexibilidade 0.592.

Mais detalhadamente, a determinação do valor esperado permite agregar todos os critérios num valor único — o valor esperado. Isso é possível aplicando um método aditivo (o que intrinsecamente define um modelo de valor aditivo, sem dúvida o mais simples) em que cada parcela do modelo é produto entre o valor esperado para um dado critério e o seu peso. De acordo com vários autores, como Devore (2005) e Farias (2008), o valor esperado é simplesmente o resultado médio ponderado dado por:

$$E(x) = \sum_i \pi_i \cdot v_i(x) \qquad \text{(Equação 10)}$$

em que $E(x)$ é o valor esperado da alternativa x;

e $\sum_i \pi_i \cdot v_i(x)$ representa a soma de produtos do peso relativo de cada critério, designado por π_i pelo valor da alternativa x segundo o critério i (designado por $v_i(x)$).

Neste trabalho, as funções perda de Taguchi normalizadas tal como descritas no ponto 2.7 – Medidas de desempenho da qualidade, foram utilizadas como uma forma de medir os quatro critérios (funções uniobjectivo) envolvidos num modelo aditivo simples (uma única função multicritério), que é usado como expressão matemática para determinar o nível de desempenho das dispersões aquosas de resina produzidas e também para graficamente fazer representações de fácil interpretabilidade. Na prática, no âmbito deste trabalho as funções de Taguchi normalizadas são as funções $v_i(x)$ no modelo de valor esperado representado pela Eq. (10). Desta forma, tornou-se possível não só determinar o desempenho individual de cada dispersão segundo o conjunto de critérios de interesse, como também compará-las entre si tendo por base um modelo quantitativo multicritério, ferramenta guia à tomada de decisão.

Por desempenho, no contexto deste trabalho, considera-se o cumprimento ou proximidade aos valores objetivo de especificação técnica estipulados para cada parâmetro de controlo de qualidade (requisitos definidos tendo por base os métodos de caracterização descritos no ponto 2.5.3 – Emulsões aquosas de derivados de colofónia, e informações de clientes). A Tabela 2.8 apresenta o modelo matemático adotado utilizado para avaliar o desempenho (Y) das dispersões. Este modelo multicritério tem a forma da Eq. (11) onde $E(y)$ é o índice de desempenho fundamentado no modelo aditivo do valor esperado; π_i é o peso relativo atribuído à característica i; e $L^{nor}(C_i)$ é a função perda normalizada da característica i.

Tabela 2.8 - Descriminação dos parâmetros de CQ para dispersões aquosas de resina, respetivos pesos relativos e fórmula de cálculo do Índice de Desempenho.

Parâmetro de Controlo de Qualidade	Peso Relativo		Função Perda Normalizada	Índice de Desempenho (Y)
Teor em Sólidos	0,05	π_1	$L^{\mathrm{nor}}(C_1)$	$E(y) = \sum_{L=1}^{N} \pi_i \, L^{nor}(C_i)$
pH	0,15	π_2	$L^{\mathrm{nor}}(C_2)$	
Viscosidade (25°C)	0,30	π_3	$L^{\mathrm{nor}}(C_3)$	
Tamanho de Partícula	0,50	π_4	$L^{\mathrm{nor}}(C_4)$	(Equação 11)

Para tal estipularam-se as seguintes considerações associadas ao modelo aditivo:

i. Todas as medições brutas obtidas como resultados das análises de CQ são transformadas em escalas compatíveis com as funções perda de Taguchi, a função perda normalizada para aquela característica ($L^{\mathrm{nor}}(C_i)$), para que assim possam ser comparadas e adicionadas, independentemente da sua unidade

de medida ou magnitude da escala. No modelo aditivo, as funções perda normalizadas $L^{\mathrm{nor}}(C_i)$ são as funções objetivo unicritério definidas para cada parâmetro de CQ;

ii. Dado que a função perda não é linear, a perda torna-se cada vez maior à medida que o valor se afasta do valor alvo, revelando a perda de qualidade associada à dispersão. Mesmo quando um produto final se encontra dentro dos intervalos de especificação, considera-se que há um custo ligado à característica que não está exatamente no valor nominal alvo. Nesta lógica, quanto mais longe deste nominal, maior o custo associado ao produto, o que se traduz em perda de qualidade. Para o teor de sólidos e pH definiu-se um intervalo de especificação e por isso aplica-se o cenário de *target is best*, para o qual a função perda é proporcional ao quadrado do desvio relativamente ao valor *target*. No caso da viscosidade e tamanho de partícula aplica-se o cenário de *smaller is best* e, portanto, considere-se uma situação em que a característica de qualidade é positiva e o valor *target* é zero;

iii. Neste ponto, as funções perda normalizadas resultam em quatro medições separadas. As perdas geradas podem ser ponderadas para representar o valor relativo de cada medição (Kethley, 2008). Desta forma, aplica-se o modelo aditivo estipulado na Eq. (11);

iv. Cada critério na função objetivo final (teor em sólidos, pH, viscosidade a 25°C e tamanho médio de partícula) tem um peso relativo π_i diferente associado. A determinação dos pesos relativos apresentados na Tabela 2.8 advém de conhecimento baseado em experiência e informação de clientes, tendo sido estipulados pelo Diretor Técnico da Empresa KPR. O maior peso foi atribuído ao tamanho de partícula, e em seguida à viscosidade e pH. Tal significa que o critério mais importante, ou crítico, é o tamanho de partícula (menor possível). Os valores em concreto foram determinados a partir de pontos de indiferença tal como descrito no exemplo anterior que envolve custo e flexibilidade.

Em suma, com este método pretendeu-se utilizar as funções perda de Taguchi integradamente com o método do valor esperado, como um sistema simples para incorporar múltiplos objetivos numa única função objetivo final que permitisse quantificar o desempenho das dispersões aquosas de resina produzidas e traduzi-lo numa simples métrica. Cada uniobjetivo/critério corresponde a um diferente parâmetro de CQ e as funções perda foram determinadas tendo em conta intervalos de especificação técnica definidos para este produto.

CAPÍTULO 3 — SERVIÇO CONTROLO DE QUALIDADE

A Kemi Pine Rosins acredita que os seus colaboradores são um elemento determinante na concretização da sua visão e que uma adequada gestão das suas competências contribui fortemente para o seu futuro. A definição de funções tem em conta a concretização dos objetivos individuais dos colaboradores e os objetivos da Empresa, por fim a contribuir de forma marcada para a sua concretização.

Como colaboradora da Empresa KPR sobrepõe-se o dever de cumprimento das responsabilidades descritas no Manual de Funções, primando sempre pelas regras e procedimentos implementados por forma a realizar as tarefas e funções de forma adequada e em segurança.

No âmbito do Sistema de Gestão Integrado (SGI), a Empresa descreve no *Manual do Sistema Integrado* a identificação dos seus Processos e o mapeamento das suas interações (Figura 3.1). O conjunto de Processos identificados estão intimamente relacionados com a prestação de serviços aos seus clientes e a satisfação de todas as partes interessadas. Na figura seguinte, os elementos realçados a amarelo representam os Processos nos quais o trabalho desenvolvido pelo Serviço de Controlo de Qualidade se enquadra, sob forma de atividades específicas ou contributos para o SGI.

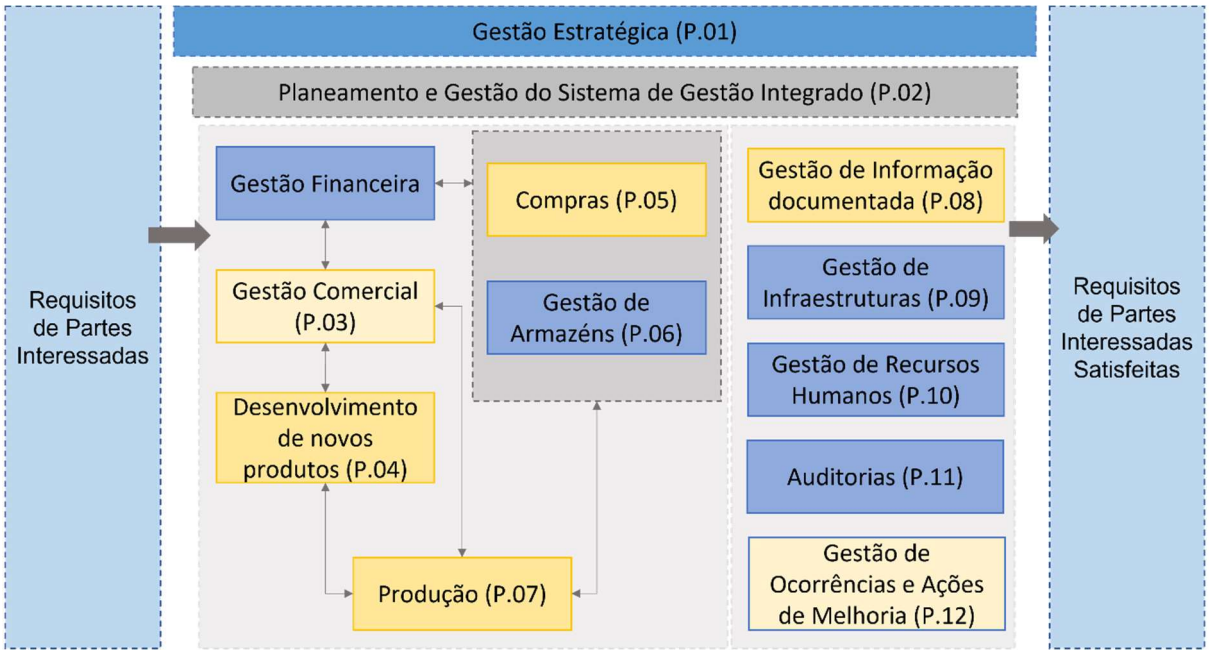

Figura 3.1 - Mapa de Processos inserido no SGI da Pine Rosins Portugal.

De acordo com a *Matriz de Relacionamento de Processos, Atividades (entradas e saídas) e Requisitos*, para cada Processo está definido o respetivo responsável e a lista de atividades que integram esse Processo, sendo identificadas para cada atividade as respetivas entradas, saídas e requisitos normativos a que se associam. A título de exemplo, na Tabela 3.1 apresenta-se uma das atividades que integra o Processo de Desenvolvimento de Novos Produtos (P.04), respetivas entradas e saídas.

Tabela 3.1 - Descrição da atividade *Análise do produto a desenvolver* integrante do P.04.

Processo	Atividade	Entradas	Saídas	Requisito
Desenvolvimento de Novos Produtos	Análise do produto a desenvolver	Necessidades do cliente; Orientação estratégica da Empresa; Amostras cedidas por clientes.	Melhoria de produtos *standard*; Desenvolvimento de novos produtos; Registo de Amostras.	ISO 9001 8.3

O laboratório industrial, sob alçada da Direção Técnica, compreende dois serviços essenciais para a empresa: Serviço de Controlo de Qualidade (SCQ) e Serviço de Investigação e Desenvolvimento (SID). O Serviço de Controlo de Qualidade é o responsável por prestar o acompanhamento analítico e técnico à produção, desde o controlo de matérias-primas à validação de produto acabado para expedição. As principais atividades e funções aportadas ao abrigo de responsável pelo Serviço de Controlo de Qualidade abarcam os seguintes focos de trabalho:

• **Controlo de qualidade da matéria-prima.** A matéria-prima que ingressa na fábrica é analisada de acordo com Especificações Técnicas de produto estabelecidas no âmbito do sistema de gestão integrado. Esta função inclui a recolha de amostras, respetivas análises laboratoriais, registo dos controlos efetuados, preparação e gestão das amostras testemunho, tomada de ação no caso de deteção de não conformidade e responsabilidade sobre as condições de rastreabilidade das matérias-primas. No âmbito do SGI, estas atividades enquadram-se no Processo Compras (P.05), inerentes à atividade de *receção*.

• **Realização de análises ao controlo de reação.** Durante o horário laboral, o SCQ faz análises de acompanhamento da produção. O principal indicador do desenvolvimento da reação de esterificação é a determinação do índice de acidez, sendo que os ácidos resínicos livres são consumidos à medida que a reação ocorre no sentido direto, consumindo álcool e libertando água (esterificação). Qualquer outra análise pertencente ao plano de controlo analítico pode ser realizada. A fábrica produz em laboração contínua e, fora do horário normal, o controlo de reação é realizado pelos operadores da unidade industrial. Cabe ao responsável pelo SCQ proporcionar formação técnica para integração de atividades no laboratório, bem como formação

analítica dos diversos métodos implementados e regras de segurança no laboratório. No âmbito do SGI, estas atividades enquadram-se no Processo Produção (P.07), inerentes à atividade de *produção*.

• **Controlo de qualidade de produto acabado.** O produto acabado é submetido a controlo de qualidade requerido pelo Plano de Controlo Analítico estabelecido de acordo com as especificações definidas nas Fichas Técnicas de Produto, assim como as especificações de cliente definidas de forma particular com o objetivo de fornecer produtos personalizados e adequados às necessidades específicas de cada cliente. Os principais métodos de controlo analítico implementados no laboratório são os descritos no ponto 2.5 – Métodos de caracterização de propriedades físico-químicas. Resumidamente, o laboratório encontra-se equipado para realizar análise gravimétrica, análise volumétrica, determinação de ponto de amolecimento (R&B), determinação de propriedades reológicas (reómetro e viscosímetro rotativo), determinação de ponto nuvem (Cloud Point), determinação da tendência à cristalização, análises organoléticas (sabor e odor), análise de cor, análise espectroscópica no infravermelho (FTIR), análise espectrofotométrica (UV-Vis), determinação de pH, determinação do teor em água (titulação Karl Fischer), determinação da fração de insaponificáveis, determinação do índice de saponificação, índice de peróxidos, entre outros. Esta função inclui as análises laboratoriais, registos, preparação e gestão das amostras testemunho de produto acabado, validação de produto, tomada de ação no caso de deteção de produto não conforme e comprometimento com a rastreabilidade dos lotes de produto acabado do ponto de vista de controlo de qualidade. A preparação de produtos químicos necessários às análises laboratoriais acompanha paralelamente o desenvolvimento do trabalho (p.e. preparação de soluções, entre outros). No âmbito do SGI, estas atividades enquadram-se no Processo Produção (P.07), inerentes às atividades de *produção* e *expedição/aprovação do laboratório*.

• **Emissão de Certificados de Análise de Produto.** Esta função remete à redação e emissão de certificados de análise de produto acabado para expedição após a sua validação. No âmbito do SGI, esta atividade enquadra-se no Processo Produção (P.07), inerente à atividade de *expedição/aprovação do laboratório*.

• **Realização de análises de controlo a águas.** Cumpre ao laboratório garantir a realização periódica regular de análises químicas de controlo das águas industriais em pontos definidos e calibração dos leitores em linha, bem como a análise a águas de rede e furos no âmbito do Plano de Prevenção e Controlo de *Legionella*. No âmbito do SGI, estas atividades enquadram-se no Processo Gestão de Informação Documentada (P.08), inerentes à atividade de *avaliação da conformidade legal* (cumprimento de requisitos legais e normativos).

• **Responsabilidade pelos Equipamentos de Laboratório.** Ao responsável pelo SCQ cabe redigir anualmente o Plano de Calibrações e Verificações referentes aos

equipamentos do laboratório, bem como, a execução das calibrações e verificações internas e o acompanhamento das calibrações externas e/ou tarefas de manutenção a equipamentos. Esta função inclui a análise dos certificados de calibração externos, a condução dos registos das calibrações e verificações internas e os controlos efetuados aos equipamentos de medição de monitorização (ações corretivas e preventivas). No âmbito do SGI, estas atividades são intrínsecas ao cumprimento de requisitos normativos, constituindo-se como contributos inerentes aos Processos de Produção (P.07) e Gestão de Informação Documentada (P.08).

• **Estudos internos.** É comum existir a necessidade de conduzir estudos internos pelos mais variados motivos. Geralmente, advêm de solicitação pelo Diretor Técnico e podem apoiar a produção na resolução de problemas ou resoluções em garantia de qualidade no processo. No âmbito analítico, vários estudos são realizados de forma temporal contínua com objetivos específicos, como por exemplo, o estudo de influência entre variáveis de controlo de qualidade e o estudo de validade de produto de classe alimentar. De uma forma geral, a condução de estudos depende sempre de necessidades específicas provenientes tanto da busca da auto compreensão plena do processo, quanto oriundos de uma relação ótima com partes interessadas. No âmbito do SGI, estas atividades podem ser solicitadas por vários processos como contributos importantes, tais como os Processos Gestão Comercial (P.03), Desenvolvimento de Novos Produtos (P.04), Compras (P.05), Produção (P.07), Gestão de Ocorrências e Ações de Melhoria (P.12).

• **Preparação e expedição de amostras.** O SCQ deve selecionar o melhor produto disponível e preparar amostras para enviar a clientes, de acordo com a base de amostras estabelecida com o Departamento Comercial. No âmbito do SGI, esta atividade enquadra-se no Processo Desenvolvimento de Novos Produtos (P.04), inerente à atividade de *planeamento de investigação e desenvolvimento*.

• **Contributos para o Sistema de Gestão integrado.** Os SCQ e SDI contribuem para o SGI essencialmente com a elaboração e revisão de procedimentos técnicos estabelecidos nos Ensaios de Produto. De uma forma geral, os documentos listados no Nível 3 da Figura 3.2 constituem o meio de clarificar pormenores e aspetos específicos de atividades de um determinado processo, de uma dada atividade ou tarefa específica. Os Ensaios de Produto, em específico, participam no sistema documental do SGI ferramenta para definir os procedimentos analíticos necessários à execução das análises físico-químicas, bem como abordam aspetos sobre o manuseio dos equipamentos de laboratório. Respetivamente por serviço, cabe a cada um (SCQ e SDI) assegurar que os registos da qualidade são mantidos e devidamente arquivados de modo a evidenciar a conformidade com os requisitos e a operação eficaz do SGI, no que diz respeito às contribuições do laboratório. Cabe ainda propor e implementar ações corretivas, preventivas e de melhoria, bem como responder aos auditores internos e externos acerca cada responsabilidade.

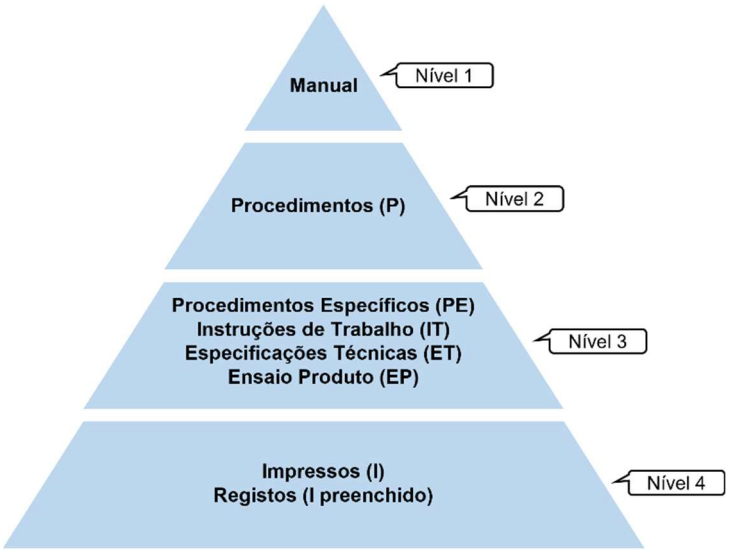

Figura 3.2 - Diagrama da estrutura documental inserido no SGI da Pine Rosins Portugal.

Outras responsabilidades e tarefas inerentes à responsabilidade pelo SCQ incluem:

• **Estabelecer contacto direto com a hierarquia superior sempre que tenham ocorrido situações que requeiram decisão superior.** Cabe ao responsável pelo SCQ comunicar ao Diretor Técnico toda e qualquer situação de não conformidade ou de avaria detetada, ou outra situação de caráter decisivo de departamento.

• **Organização de material de laboratório.** Cabe ao responsável pelo SCQ manter o bom estado de organização, limpeza e conservação das áreas e equipamentos presentes no laboratório. Ainda aqui, somam-se o controlo de *stock* e inventário de materiais, reagentes químicos, padrões de controlo e outros bens necessários, assim como a gestão e identificação dos resíduos de produtos químicos do laboratório.

Além dos focos mencionados, cabe a qualquer colaborador cumprir e fazer cumprir os procedimentos e instruções do SGI na sua área específica, bem como outras regras e requisitos aplicáveis à sua atividade.

O trabalho desenvolvido no âmbito de estágio foi realizado de forma paralela às responsabilidades base associadas ao enquadramento na empresa, o que fomentou o aperfeiçoamento das competências profissionais ligadas à gestão do tempo, gestão de tarefas, trabalho por objetivos, capacidade de persistência perante desafios, espírito crítico de análise, dedicação, resiliência e comprometimento.

CAPÍTULO 4 — PRODUÇÃO DE EMULSÕES AQUOSAS DE RESINA

O presente capítulo aborda cinco secções que visam descrever o trabalho prático realizado. Preocupa-se essencialmente em apresentar a metodologia seguida, a racionalidade da sequência das fases de desenvolvimento, e em estabelecer conexões entre elas e os aspetos e ferramentas teóricas analisadas no Capítulo 2.

As primeira e segunda secções têm como objetivo descrever o sistema operacional utilizado para produzir as dispersões aquosas de resina, apresentar o planeamento de experiências definido e a metodologia implementada para prossecução do trabalho. A terceira secção foca-se na produção e avaliação das dispersões produzidas de acordo com o fixado no planeamento de experiências fatorial. Nesta fase do trabalho, as três melhores combinações foram selecionadas para integrar a fase seguinte de otimização, tendo por base o método multicritério definido para a avaliação de desempenho. A quarta secção dedica-se à otimização das três formulações de forma individual, onde o mesmo modelo de avaliação foi utilizado para apreciar os vários resultados obtidos. As secções terceira e quarta usam a organização estabelecida para apresentar resultados decorrentes de cada fase e as decisões técnicas que deles emergem. Por fim, a secção cinco apresenta resultados de controlo de qualidade obtidos em situações de replicação para cada formulação final.

4.1 – Descrição do sistema

O sistema dispersor piloto utilizado para produzir as dispersões foi projetado na empresa e mandado construir à medida e especificidade requeridas. O dispersor piloto de escala reduzida consiste num vaso com a capacidade bruta de 500 mL, encamisado por um banho de glicerina. O controlo da temperatura da camisa é feito através de uma sonda de temperatura e o sinal é comunicado à placa que regula o aquecimento, considerando o valor de leitura e comparando-o com o *set point* de temperatura, que é um input manual ao sistema. O sistema inclui ainda um agitador projetado para evitar a acumulação de sólidos no fundo do dispersor e com a capacidade de promover um vórtex suscetível à dispersão da água quando adicionada, por forma a garantir uma mistura perfeita e promover a formação de micelas.

A produção de uma dispersão aquosa de resina começa pela seleção da resina base, que se pretende dispersar, e de um surfactante que seja adequado à produção específica de dispersões de resinas. Logicamente, à dispersão aquosa também é adicionada água e potassa cáustica (KOH). Estes quatro ingredientes base são

comumente referidos entre todos os autores mencionados no ponto 2.4 – Produção de emulsões de resina. Desta forma, os passos que se seguiram ao projeto do sistema piloto foram a seleção de resinas e surfactantes, bem como a aquisição dos restantes materiais necessários à produção.

Relativamente à resina base, pretendeu-se que também esta fosse uma variável na formulação, especificamente o seu ponto de amolecimento, e por isso, o objetivo foi produzir dispersões partindo de resinas base com pontos de amolecimento diferentes.

Neste caso específico, a resina base utilizada foi sempre uma mistura de duas resinas diferentes (aqui designadas x e y). A parte inicial do trabalho prático consistiu na preparação de misturas entre as duas resinas (x e y) para obter resinas finais com pontos de amolecimento diferentes de 60, 70 e 80 °C, respetivamente, sendo estas sim as resinas base utilizadas na produção das dispersões.

Por outro lado, a seleção dos surfactantes resultou do cruzamento de conhecimento industrial técnico ao nível da KPR com propostas de fornecedores especializados na área, considerando a compatibilidade específica com sistemas resínicos. Um dos três surfactantes utilizados, é um produto novo no mercado e, por isso, totalmente suscetível a teste e aprovação. O segundo surfactante selecionado já é conhecido dentro desta indústria como compatível com sistemas resínicos. O terceiro surfactante, apesar de não ser geralmente indicado para sistemas resínicos, era do interesse da KPR testá-lo. Os surfactantes utilizados são do tipo iónico/aniónico e polimérico.

As designações comerciais e conteúdos das fichas técnicas de produto de ambos, resinas e surfactantes utilizados, não são apresentados por motivos de confidencialidade e propriedade industrial da empresa. Por este motivo, estabeleceu-se um sistema de codificação lógica a aplicar às amostras durante o desenvolvimento do trabalho, que é apresentado na seguinte secção.

Desta descrição emerge imediatamente a ideia de que existem pelo menos 2 fatores com impacto na dispersão: i. o ponto de amolecimento da resina (que na prática é uma caracterização da resina); e ii. o surfactante. No entanto, outros dois fatores são igualmente importantes a nível industrial: i. o teor de KOH adicionado; e ii. a agitação durante o processo (medida em rpm) de dispersão. Desta estrutura lógica de relações entre variáveis de resposta e fatores com impacto nela, ressalta que qualquer desenvolvimento laboratorial em que elas sejam otimizadas simultaneamente implica um largo e extenso número de experiências (por exemplo, se cada variável fosse apenas variada apenas a três níveis, o número de experiências seria necessariamente superior a 81 (=3^4), tendo a conta a necessidade de replicação e otimização).

A estratégia usada para ultrapassar este problema passa por um planeamento experimental faseado. Assim, numa primeira fase fixaram-se os fatores “teor de KOH” e “agitação durante o processo” nos níveis comuns do ponto de vista operacional e variaram-se os outros dois fatores até se obter combinações “ponto de

amolecimento*surfactante" promissoras. É de ressaltar, que original plano, de 2^4 experiências foi convertido num plano fracionário de 3^{4-2} (9) experiências, o qual foi iterado até à determinação de soluções promissoras.

Na segunda fase, fixaram-se os fatores "ponto de amolecimento da resina" e "surfactante" e variaram-se os outros dois até se obterem soluções ótimas (ou quasi-ótimas) do ponto de vista do desempenho (medido pelo modelo de decisão). Nesta fase, no entanto, a estratégia de otimização por via experimental foi baseada numa técnica vulgarmente usada na indústria, designada por Evolutionary Operation (EVOP). A EVOP visa melhorar os processos por via experimental, em que inicialmente se fazem apenas as experiências suficientes para construir um modelo linear, que é depois usado para decidir o ponto da nova experiência. Esta metodologia é iterada várias vezes até à satisfação (Draper, et al., 1998). No contexto deste trabalho usou-se uma estratégia baseada em EVOP e as novas experiências foram decididas após avaliar os resultados das experiências anteriores. Mais uma vez, é de realçar que esta estratégia visou sobretudo tornar este passo menos exigente do ponto de vista experimental obviando experiências, e enveredando por um plano sequencial, onde a informação anterior foi tida em conta para a decisão da nova experiência.

A terceira fase foi essencialmente dedicada à análise da reprodutibilidade dos resultados da segunda.

4.2 – Planeamento e metodologia

A presente secção visa descrever a construção do plano de experiências e metodologia aplicada no desenvolvimento experimental em que se varia a resina e o surfactante. No seguimento do mencionado no ponto anterior (propriedade), as resinas base e surfactantes utilizados na produção das dispersões aquosas de resina não são especificados tecnicamente, e sim referidos da seguinte forma: as resinas base com pontos de amolecimento de 60, 70 e 80 °C correspondem aos códigos A, B e C, respetivamente; cada resina base foi combinada em formulação com os surfactantes codificados pelos algarismos 1, 2 e 3. Essencialmente, a execução do trabalho foi planeada em três fases práticas: 1ª) Fase de produção e avaliação das combinações; 2ª) Fase de otimização das formulações; e 3ª) Fase de replicação das formulações.

4.2.1 – 1ª Fase

A primeira parte prática do trabalho destinou-se ao *screening*. O plano de experiências estipulado foi construído tendo por base os conceitos referenciados no ponto 2.6 – Planeamento de experiências fatorial.

Inicialmente definiram-se quatro fatores de entrada para o processo, designadamente: i) ponto de amolecimento da resina base (°C); ii) surfactante (fator qualitativo); iii) agitação (rpm); iv) concentração de KOH (%). No entanto, nesta fase estudaram-se apenas as variáveis i) e ii), pelo que se fixaram os fatores iii) e iv) por duas razões:

- Não obter um plano de experiências que envolvesse muitos ensaios;
- Por motivos de realizabilidade física: se um par resina-surfactante não permitir um produto com características minimamente aceitáveis, esse par não é uma solução viável mesmo que se otimizem os dois outros fatores.

Desta forma, definiu-se um plano de experiências do tipo fatorial 3^2, o qual resulta numa matriz com nove experiências definidas para dois fatores de controlo: i) ponto de amolecimento; e ii) surfactante, com três níveis associados a cada fator (ver Tabela 4.1).

Tabela 4.1 - Definição de fatores e níveis para Plano Factorial 3^2.

Fatores	Níveis		
	-1	**0**	**+1**
Ponto de amolecimento da resina base (ºC), x_1	60	70	80
Surfactante, x_2	1	2	3

Tabela 4.2 - Descrição da nomenclatura adotada, plano de experiências factorial e formulação.

Combinações		Fatores de Controlo Matriz 3^2			Formulação (%)		
Resina	Surfactante	x_1	x_2	Dispersão	KOH	Surfactante	Água
A Ponto de amolecimento 60°C	1	-1	-1	A1	2% da quantidade de resina base	7% da quantidade de resina base	Quantidade obtida por cálculo para obter uma dispersão com Teor de Sólidos de 55% ±1
	2	-1	0	A2			
	3	-1	+1	A3			
B Ponto de amolecimento 70°C	1	0	-1	B1			
	2	0	0	B2			
	3	0	+1	B3			
C Ponto de amolecimento 80°C	1	1	-1	C1			
	2	1	0	C2			
	3	1	+1	C3			

Como apresentado na Tabela 4.2, todas as nove combinações testadas inicialmente foram produzidas aplicando a mesma formulação. Para produzir a pequena escala, partiu-se sempre da mesma quantidade de resina base (200 g), e as restantes substâncias foram adicionadas de acordo com as percentagens definidas na

formulação. Utilizou-se o mesmo nível de agitação em todos os ensaios (300rpm) e a temperatura, embora nominalmente diferente, seguiu sempre a mesma linha de orientação — a mesma diferença relativamente à temperatura do ponto de amolecimento de cada resina base. A adição de água fez-se sempre com o mesmo incremento para instantes de tempo iguais. Desta forma, processualmente, não houve discrepâncias entre as produções, evitando fontes de erros grosseiros e proporcionando igual procedimento.

O objetivo nesta primeira etapa foi observar quais as combinações em que ocorre dispersão física — o que significa que existe compatibilidade do sistema (entre a resina e o surfactante); ou não — sendo esta situação indesejável. Em caso positivo — i.e., uma combinação resina-sufactante da qual resulta uma dispersão — prossegue-se com a caracterização físico-química da amostra resultante de acordo com o plano de controlo analítico definido para dispersões. As especificações técnicas apresentadas na Tabela 4.3 têm por base: i) as informações técnicas levantadas no ponto 2.5.3 – Emulsões aquosas de derivados de colofónia do Capítulo 2 (consultar Tabela 2.7); ii) objetivos específicos da KPR tendo por base critérios e especificações de clientes. Os métodos analíticos usados para determinar cada parâmetro de controlo de qualidade encontram-se descritos no ponto 2.5 – Métodos de caracterização de propriedades físico-químicas.

Tabela 4.3 - Plano de Controlo Analítico para dispersões aquosas de resina.

Parâmetro de Controlo de Qualidade	**Especificação 1ª Fase** Plano de Experiências	**Especificação 2ª Fase** Otimização	**Unidade**
Teor em Sólidos	54 - 56		%
pH	7 - 9		-
Viscosidade (25°C)	< 1000		cP
Tamanho de Partícula	< 1000 [a)]	< 500 [b)]	nm

[a)] 95% da amostra com tamanho de partícula inferior a 1000nm.
[b)] Tamanho médio de partícula. Curva Gaussiana com distribuição normal.

Sendo uma exceção em termos de decisão, é importante evidenciar que para a 1ª Fase definiu-se como especificação para o tamanho de partícula a obtenção uma curva em que se verifique que 95% da amostra tenha tamanho de partícula inferior a 1000 nm. Tomou-se como princípio básico para esta regra que uma dispersão permite otimização posterior quando se verifica esta condição. No entanto, para a 2ª Fase do trabalho ─ de otimização das formulações ─ esta especificação foi revista e alterada. Dado que se obteve uma série de resultados com distribuição de tamanho de partícula bastante inferior ao objetivo inicial, fez todo o sentido para a empresa rever e alterar

a especificação estipulada, que estreitou para tamanho médio de partícula (i.e., tamanho para o qual 50% das partículas é igual) inferior a 500 nm. No que diz respeito a dispersões, quanto menor o tamanho de partícula melhor, suprimindo tanto quanto possível a propensão à deposição e separação de fases por agregação de partículas.

Os resultados analíticos obtidos para as dispersões produzidas na 1ª Fase são apresentados no ponto 4.3 – Produção e avaliação das combinações (Tabela 4.5).

Tendo definidos os quatros parâmetros que permitem quantificar a qualidade do produto, surgiu a necessidade de analisar os resultados de CQ obtidos para cada dispersão (tratamento) e determinar quão afastadas se encontram dos objetivos. Revelou-se imperativo definir um sistema métrico que permitisse avaliar o índice de desempenho de cada dispersão relativamente aos critérios de qualidade, e que aportasse lógica e critério ao processo de tomada de decisão.

A ferramenta utilizada para medir o desempenho do produto desenvolvido é o modelo de valor multicritério referenciado no ponto 2.8 – Método da soma pesada aplicado à construção de uma medida de desempenho global, que por sua vez é um método aditivo e baseado em funções valor para cada uma das características de qualidade. Neste contexto, as funções valor são funções perda de Taguchi normalizadas, tal como descritas em 2.7 – Medidas de desempenho da qualidade. O objetivo desta avaliação é determinar as três melhores combinações das resultantes do plano de experiências em termos de desempenho, considerando-as com potencial de otimização.

Como critério de exclusão, um fator de decisão fulcral que desde logo penaliza uma dispersão é a obtenção de uma curva de distribuição de tamanho não-normal, como por exemplo, a obtenção de curvas multimodais ou acentuadamente assimétricas.

Neste contexto específico, a otimização do tamanho de partícula para dispersões aquosas de resina, visa obter uma curva estreita e alta, promovendo a exatidão e precisão dos resultados (particularmente do primeiro momento da distribuição). Uma distribuição dos tamanhos da amostra mais alargada afeta diretamente a probabilidade de formação de aglomerados e consequentemente promove a instabilidade da dispersão causada pela separação de fases. Tal significa que, independentemente do valor do índice de desempenho obtido para as dispersões, no caso de se obter uma curva de distribuição do tamanho de partícula multimodal (ex: bimodal) a dispersão em causa é desconsiderada como potencialmente a explorar.

4.2.2 – 2ª Fase

Selecionaram-se as dispersões provenientes da 1ª fase com melhor índice de desempenho para integrar a 2ª fase do trabalho, que consistiu na otimização dessas formulações. Por motivos de gestão do tempo e recursos, estudou-se a otimização de apenas três dispersões.

Nesta fase, fixaram-se os fatores do plano de experiências que antes se experimentaram (i) ponto de amolecimento da resina base (°C); e ii) surfactante (fator qualitativo)). Ou seja, partiu-se dos pares resina-surfactante que foram considerados mais adequados de acordo com o método de avaliação usado. No entanto, nesta fase não se recorreu a um plano de experiências para variar sistematicamente os outros fatores (iii) agitação (rpm); e iv) concentração de KOH (%)), ao invés aplicou-se uma estratégia experimental evolucionária. A razão para usar esta estratégia e não um plano de experiências nesta 2ª fase é que ela não visa discriminar a importância dos fatores, mas sim atingir objetivos concretos; por isso é mais adequada.

Assim, o objetivo nesta fase do trabalho foi realizar ensaios de otimização a cada dispersão selecionada com o fim de obter resultados não só dentro da especificação, mas o mais próximos possível dos valores objetivo (*target*).

Primeiramente, como ponto de partida, produziu-se uma réplica de cada combinação selecionada, mas com adição do biocida. A partir desta fase do trabalho foi adicionado biocida a todas as dispersões produzidas. O biocida é adicionado a dispersões aquosas para impedir a proliferação de microorganismos. Tendo um elevado teor em água, as dispersões são altamente suscetíveis a contaminações microbiológicas, pelo que a validade deste produto também depende da presença de um biocida, além de da estabilidade enquanto dispersão. O biocida tem impacto na utilização da dispersão para alguns fins, de tal forma que as soluções para a sua utilização (e.g. concentração, combinação de diferentes biocidas) são geralmente estudadas dependendo da utilização final e tendo por base requisitos legais e regulamentares. No caso deste trabalho, as pequenas concentrações utilizadas (<0,3% da quantidade de dispersão) foram definidas por análise entre a Direção Técnica e o fornecedor especializado, considerando os fins (PSA para etiquetagem).

Com o desenvolvimento do trabalho, a identificação das amostras tornou-se ainda mais importante. Seguindo a metodologia inicial, as dispersões selecionadas na primeira etapa assumiram a nomenclatura **XX.00** e, numa lógica sequencial, cada nova dispersão na fase de otimização aumenta um ao valor numérico na versão XX.i como demonstra o exemplo:

A1.00	**A1.01**	**A1.02**	**A1.0i**
Dispersão produzida na 1ª Fase com: Resina A e Surfactante 1	Dispersão produzida na 2ª Fase: Repetição da Dispersão A1 com biocida	Dispersão produzida com as variações relativas ao teste de otimização 1	Dispersão produzida com as variações relativas ao teste de otimização i

onde A1.00 se refere à dispersão produzida na fase *screening***.** Nesta 2ª fase do trabalho, em total, realizaram-se três réplicas primárias com biocida e doze ensaios de otimização. O número de ensaios de otimização para cada dispersão dependeu da

necessidade de atingir um comportamento estável e da velocidade de convergência para valores que assegurem índices de desempenho elevados.

O controlo de qualidade das dispersões foi imprescindível para o desenvolvimento da estratégia experimental evolucionária, uma vez que daí provêm os resultados efetivos que permitem observar se o ajuste à formulação é eficaz, tendo o efeito desejado para cada resposta, ou não. Para consolidar esta etapa, usou-se o modelo de avaliação de desempenho atrás referido (baseado no modelo de decisão agregado), procurando posicionar nas funções perda os pontos que resultaram dos novos ensaios e obter uma perceção multicritério.

Os resultados analíticos obtidos durante o processo de otimização, e respetiva análise, são apresentados no ponto 4.4 – Otimização das formulações. Cada uma das três dispersões foi levada a um nível de otimização satisfatório. Assim, desta fase resultaram três dispersões ótimas.

4.2.3 – 3ª Fase

Por fim, a terceira fase do trabalho desenvolvido consistiu na produção de réplicas estáveis das três formulações ótimas anteriormente obtidas (na 2ª fase). As dispersões otimizadas são designadas usando a nomenclatura **XX.XX.0** e, numa lógica sequencial, cada produção aumenta o valor da réplica XX.XX.i, como demonstra o exemplo:

A1.02	**A1.02.0**	**A1.02.1**	**A1.02.i**
Dispersão A1 produzida com as variações relativas ao teste de otimização 1	Dispersão A1.02 selecionada por melhor Índice de Desempenho	Réplica 1 da Dispersão A1.02 nas condições otimizadas	Réplica i da Dispersão A1.02 nas condições otimizadas

onde os primeiros dois símbolos dizem respeito à combinação proveniente da fase de *screening*, os segundos dois ao número da dispersão de otimização obtida na 2ª fase e os terceiros ao número da réplica na 3ª fase.

Produziram-se três réplicas de cada dispersão com o objetivo de analisar a replicabilidade do sistema, formulações e variáveis de processo definidas. No final do trabalho obtiveram-se três formulações finais diferentes para produção de dispersões aquosas de derivados de colofónia. Os resultados obtidos e análise das réplicas são apresentados no ponto 4.5 – Replicação das formulações.

A Tabela 4.4 visa consolidar numa perspetiva integrada a informação usada em todas as fases do processo de produção, otimização e caracterização de dispersões aquosas de resina, refletindo a implementação dos métodos de ensaio e de decisão,

gestão de recursos, equipamentos e fases do desenvolvimento do trabalho realizado no âmbito do estágio, de acordo com o planeamento e metodologia definidos.

Tabela 4.4 - Visão global da estratégia para o desenvolvimento do trabalho.

Planeamento
— Revisão bibliográfica; — Projeto do sistema dispersor piloto; — Levantamento e aquisição de reagentes e materiais; — Preparação de resinas base para as dispersões (produção de misturas e análise do ponto de amolecimento); — Definição da formulação; — Definição das variáveis de processo relevantes; — Plano de experiências: combinações e nomenclatura; — Testes de funcionamento à unidade piloto; — Definição do Plano de Controlo Analítico.
Fase 1 – Produção
— Produção de Dispersões: Ensaios com 9 combinações diferentes sob a mesma formulação e condições, de acordo com plano de experiências; — Análises de Controlo de Qualidade; — Avaliação das dispersões obtidas face às especificações técnicas definidas e pelo método aditivo multicritério; — Seleção de três combinações potenciais.
Fase 2 – Otimização
— Realização de testes de otimização a três dispersões potenciais: estratégia experimental evolucionária (realização de pequenas mudanças em variáveis (fatores) controláveis e observação dos efeitos na variável (resposta) de interesse); — Avaliação dos ensaios de otimização de cada dispersão; — Seleção das formulações com melhor desempenho do ponto de vista de cumprimento dos Parâmetros de Controlo de Qualidade.
Fase 3 – Replicação
— Produção de Dispersões: produção de réplicas para efeitos de estudo de replicabilidade das formulações e condições definidas; — Análises de Controlo de Qualidade e análise dos resultados; — Aprovação das formulações desenvolvidas do ponto de vista de Controlo de Qualidade.

4.3 – Produção e avaliação das combinações

Nesta fase do trabalho iniciou-se a produção de dispersões aquosas de resina, seguindo a ordem de execução definida na matriz de experiências (Tabela 4.2). O dispersor, ingredientes/protocolo e sequência de passos de produção, e outros pormenores não são detalhados no presente relatório por razões de confidencialidade.

A Tabela 4.5 apresenta os resultados obtidos no controlo de qualidade final para todas as dispersões. Note-se que três das combinações (B3, C1 e C3) não apresentam resultados. Tal sucede porque, apesar de terem sido produzidas e toda a água correspondente ter sido incorporada, as dispersões decompuseram-se durante a fase de arrefecimento; portanto, dessas combinações não resultaram soluções dispersas. Apesar de a determinada temperatura e agitação aparentar que a dispersão estava a ocorrer, quando essas condições deixaram de ser impostas, a resina solidificou totalmente (no fundo ou agregada às paredes do agitador), separando-se de toda a água adicionada no processo de produção. A Tabela 4.5 inclui também dados referentes ao tamanho de partícula obtidos (tamanho médio e tamanho para 95% de partículas). Representações gráficas destes resultados podem ser consultadas no Anexo I.

Das seis combinações que dispersaram (A1, A2, A3, B1, B2 e C2), em três obtiveram-se curvas de distribuição não normal (anotado [c)]), pelo que as dispersões A3, B1 e C2 foram desconsideradas no processo de avaliação do desempenho, conforme o descrito anteriormente no ponto 4.2 – Planeamento e metodologia.

Tabela 4.5 - Resultados de CQ obtidos para as combinações definidas no PE factorial.

Experiências	**Controlo Qualidade**				
Dispersão	Teor Sólidos (%)	pH	Viscosidade [a)] (cP)	Tamanho de Partícula (médio, nm)	Tamanho de Partícula [b)] (nm, 95%$_{amostra}$)
A1	54,36	11,04	1562	209,60	310,45
A2	55,11	8,63	265	428,20	1029,93
A3	54,58	11,19	1292	614,90 [c)]	1302,51
B1	55,62	10,28	187	444,30 [c)]	4246,54
B2	54,34	8,46	339	262,70	695,22
B3	-	-	-	-	-
C1	-	-	-	-	-
C2	54,44	8,55	112	615,50 [c)]	1064,00
C3	-	-	-	-	-

[a)] **T**estes realizados a 25°C, Spindle RV03, 100 rpm

[b)] Tamanho de partícula de 95% da amostra determinado por frequência cumulativa

[c)] Distribuição não normal

De uma forma geral, o tamanho médio de partícula obtido para as várias dispersões é menor que 1000 nm, no entanto, nem sempre 95% da amostra (em diâmetro) se encontra abaixo desse valor (consultar curvas de distribuição do tamanho de partícula no Anexo I). Os resultados revelaram também casos de distribuição não normal, bem como casos de curvas de distribuição com base larga onde existe parte da população com tamanho médio de partícula elevado, ambas características indesejáveis para o produto. Entre todas, a dispersão A1 destaca-se pelo tamanho médio de partícula mais baixo, conjugado com o facto de toda a população ter tamanho de partícula inferior a 1000 nm.

Relativamente ao pH, apenas com o surfactante 2 se obtiveram dispersões dentro da especificação (consultar Tabela 4.3). De forma global, o surfactante 2 é o que demonstra mais compatibilidade com estes sistemas resínicos, proporcionando, logo à partida, valores de pH mais próximos do *target* (pH = 8), bem como menores valores de viscosidade e de tamanho de partícula (com distribuição aceitável). No caso da resina C (maior ponto de amolecimento), apenas este surfactante conseguiu promover a sua dispersão, apesar de apresentar uma curva de distribuição bimodal (indesejável). É importante frisar que o sistema piloto instalado tem as suas limitações e apenas opera à pressão ambiente. Para desenvolver dispersões com resina base de ponto de amolecimento mais elevado seria indicado recorrer a um sistema capaz de operar acima da pressão atmosférica. Esta noção constatou-se experimentalmente e está de acordo com o observado em trabalhos analisados no estado da arte (ver ponto 2.4 – Produção de emulsões de resina).

Para a viscosidade obtiveram-se valores diferentes entre as combinações que não permitem retirar conclusões, em primeira instância. Por outro lado, obtêm-se sempre valores muito próximos para o teor de sólidos. É normal que tal ocorra. Após a produção da dispersão e arrefecimento, o vaso dispersor é descarregado e realizada uma análise ao teor de sólidos. São também feitos cálculos para efetuar o acerto da água e obter um teor de sólidos de 55$\pm$1%. Apenas após este acerto se realiza a restante caracterização de qualidade final da dispersão.

Os gráficos disponíveis no Anexo I permitem visualizar representações globais da caracterização (1ª fase). Rapidamente se concluiu que não existe nenhuma relação direta, ou influência, que se destaque e se possa de alguma forma generalizar. De facto, através de teste de hipóteses e análise de variância confirmou-se que para as variáveis de saída (parâmetros de CQ) não existe significância estatística de nenhum dos fatores (resina e surfactante). Isto é, não há fatores estatisticamente relevantes neste universo de experiências para qualquer das variáveis de resposta (Figura 4.1).

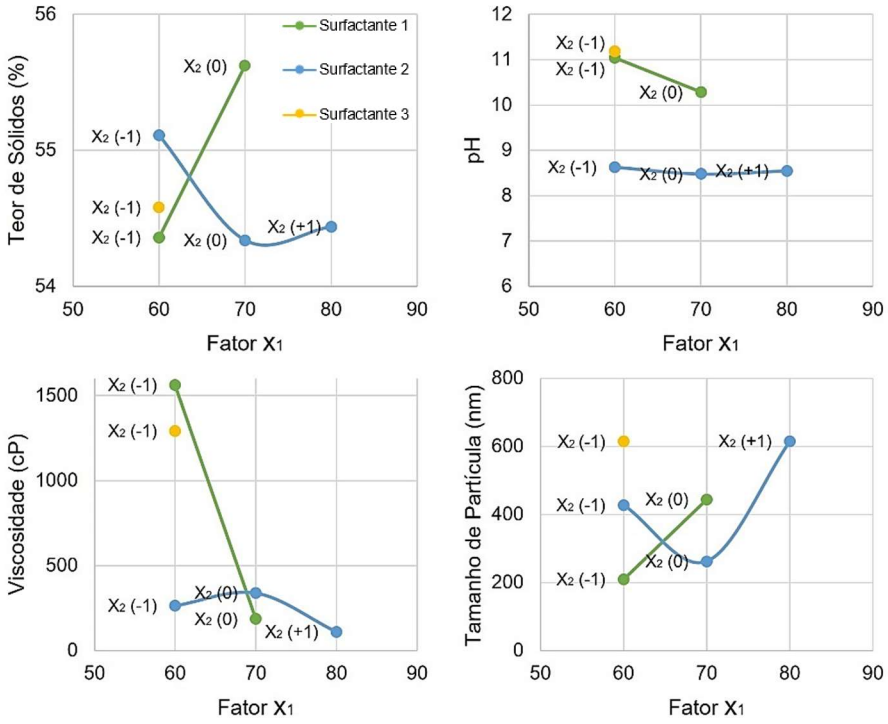

Figura 4.1 - Representação dos resultados das variáveis de saída de acordo com os níveis dos fatores.

Recorrendo ao modelo de valor esperado (ver pontos 2.7 – Medidas de desempenho da qualidade e 2.8 – Método da soma pesada aplicado à construção de uma medida de desempenho global), é entendido que as dispersões mais promissoras são aquelas cujos índices de desempenho têm menor valor. Isto é, são as que têm a menor função perda agregada e por isso são as mais próximas da satisfação do objetivo global. A Tabela 4.6 apresenta os resultados das avaliações obtidas para as combinações produzidas na 1ª fase.

Tabela 4.6 - Índice de Desempenho obtido para as combinações definidas no PE factorial.

Experiências	**Funções perda normalizadas individuais $L^{nor}(C_i)$**				**Índice de Desempenho (Y)**
Dispersão	Teor Sólidos	pH	Viscosidade	Tamanho de Partícula	
A1	0,4096	9,2416	2,4398	0,0964	2,1869
A2	0,0121	0,3969	0,0701	1,0608	0,6116
A3	0,1764	10,1761	1,6693	1,6965	2,8843
B1	0,3844	5,2304	0,0350	18,0331	9,8308
B2	0,4356	0,2304	0,1151	0,4833	0,3325
B3	-	-	-	-	-
C1	-	-	-	-	-
C2	0,3136	0,3025	0,0125	1,1321	0,6309
C3	-	-	-	-	-

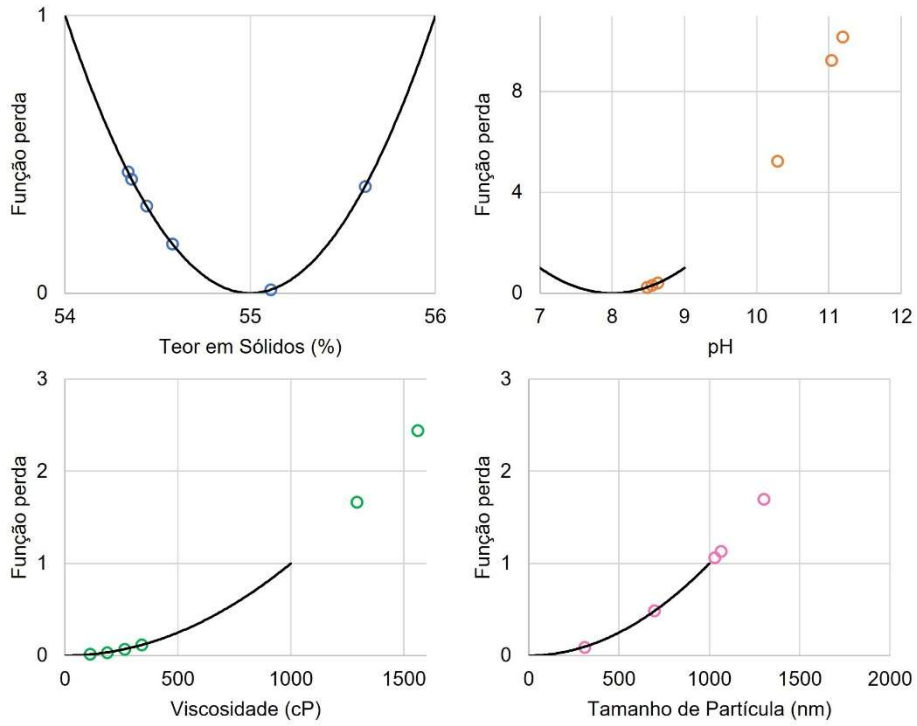

Figura 4.2 - Representação gráfica das funções perda determinadas para as combinações definidas no PE factorial.

A Figura 4.2 proporciona uma visualização didática das funções perda e posiciona nelas as várias dispersões desenvolvidas na fase de *screening*, para cada parâmetro de CQ. Ressalva-se que no gráfico referente ao tamanho de partícula encontra-se em falta um resultado (relativo a B1), dado este se encontrar de tal forma afastado dos restantes que prejudicaria a representação gráfica.

Este processo permitiu selecionar as três melhores combinações, dispersões com maior potencial, para integrar a 2ª fase do trabalho – otimização de formulações. Essa escolha decorre dos resultados expressos na Tabela 4.6 (coluna à direita). Selecionaram-se três para poder ter opções diferentes e não descartar à partida surfactantes. As dispersões selecionadas foram as dispersões A1, A2 e B2.

Embora a dispersão C2 tenha à primeira vista um índice de desempenho menor do que a dispersão A1, a sua curva de distribuição de tamanho não é normal e isso penaliza-a. Em contrapartida, a dispersão A1 apresentou uma boa curva de distribuição e tamanho médio de partícula baixo, demonstrando elevado potencial para ser otimizada.

A este facto acresce o interesse particular da KPR em testar este surfactante (designado pelo número, o qual é novo no mercado) e, assim, poder obter formulações finais com diferentes surfactantes.

4.4 – Otimização das formulações

Esta secção analisa os testes de otimização realizados às três dispersões selecionadas anteriormente, estando organizada em três subsecções, respetivamente, para a dispersão A1, A2 e B2. Para cada caso apresentam-se o número de produções teste, ajustes efetuados à formulação e respetivos resultados obtidos para os parâmetros de CQ. A seleção da formulação ótima para cada dispersão faz-se através da determinação do índice de desempenho (descrito no ponto 2.8 – Método da soma pesada aplicado à construção de uma medida de desempenho global). As formulações ótimas foram usadas na 3ª (última) fase do trabalho — produção de réplicas das formulações.

Relembre-se que neste conjunto de experiências se fixou o ponto de amolecimento da resina e o surfactante e se variaram o teor de KOH adicionado e a agitação.

4.4.1 – Dispersão A1

No caso da dispersão A1, o seu tamanho médio de partícula foi dos menores obtidos e, em contrapartida, os parâmetros necessários a otimizar eram o pH e a viscosidade.

Inicialmente testou-se produzir a dispersão sem KOH, com o objetivo de diminuir o pH. Para este sistema verificou-se que não é possível obter uma dispersão sem adicionar KOH na formulação, dado que após o arrefecimento a dispersão se separou totalmente.

Consequentemente, o próximo ensaio consistiu em produzir a dispersão com menos 50% de concentração de KOH relativamente ao valor de referência. Apesar da dispersão ter resultado, o pH final manteve-se praticamente inalterado.

Embora a ficha técnica disponibilizada pelo fabricante não forneça informação acerca da composição exata do surfactante, durante o seu manuseamento a alta temperatura identificou-se o odor característico da amónia, e tal fomentou a hipótese de que o surfactante poderia influenciar o pH da dispersão.

Nesta lógica, testou produzir-se com metade da concentração de KOH e menos 1% (m/m) de surfactante 1. O CQ final demonstrou que a diminuição da percentagem de surfactante não impactou o pH.

Por outro lado, ambos estes últimos testes permitiram a diminuição da viscosidade para valores aceitáveis, o que indica que neste sistema a diminuição da percentagem de KOH impacta (reduz) a viscosidade favoravelmente do ponto de vista do CQ.

Com o objetivo de promover a diminuição do pH, decidiu-se no teste de otimização seguinte manter a percentagem original de surfactante e procurou-se testar o limite mínimo de KOH necessário para conseguir produzir dispersões. Produziu-se então

uma dispersão com apenas 0,5% (m/m) em KOH e constatou-se que nestas condições a dispersão não tem estabilidade e ocorre separação de fases.

A este ponto do processo, decidiu-se determinar o teor em sólidos dos surfactantes 1 e 2, dado que é notável a diferença de viscosidade entre eles. Efetivamente, verificou-se que o surfactante 1 tem teor em sólidos de apenas 30,93% (m/m), enquanto o surfactante 2 tem teor em sólidos de 83,83% (m/m).

O teor de sólidos baixo do surfactante 1 indica uma elevada humidade e um baixo teor de componente ativo (tensioativo). Este facto permitiu deduzir que 7% (m/m) de surfactante poderia não ser o suficiente para dispersar em conjugação com um baixo teor de KOH. Partindo desta conjetura decidiu-se produzir novamente dispersões com 0,5% (m/m) de KOH, mas desta vez com mais 50% (m/m) e mais 100% (m/m) da percentagem de surfactante 1.

O teste de otimização A1.06 apresentou os melhores resultados, tendo-se verificado que com baixo teor de KOH e o dobro da percentagem de surfactante, foi possível obter uma dispersão com baixo tamanho médio de partícula (distribuição normal), baixa viscosidade e pH inferior (o mais próximo do *target*). Todos os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Resultados de CQ obtidos para as dispersões A1 produzidas em testes de otimização.

Otimização	Fator de Controlo		Controlo de Qualidade				
Dispersão	KOH (%)	Surfactante (%)	Teor Sólidos (%)	pH	Viscosidade (cP)	Tamanho Partícula (médio, nm)	Distribuição Normal
A1.01	2	7	55,02	10,11	5967	150,00	Sim
A1.02	0	7	-	-	-	-	-
A1.03	1	7	54,44	10,19	440	261,10	Sim
A1.04	1	6	55,92	10,14	429	319,00	Sim
A1.05	0,5	7	-	-	-	-	-
A1.06	0,5	14	55,46	8,28	172	209,43	Sim
A1.07	0,5	10,5	54,68	8,99	235	1007,67	Não

O cálculo da métrica de desempenho para as várias dispersões produzidas no processo de otimização estabelece concordância com a análise dos resultados apresentados anteriormente. A formulação A1.06 destaca-se claramente pelo melhor índice de desempenho (ver Tabela 4.8).

A Figura 4.3 representa a performance das várias formulações no domínio das funções perda normalizadas individuais. O eixo das abscissas representa a

especificação relativa à variável de qualidade em causa; na Figura apenas estão apresentados os pontos dentro de especificação.

No caso do pH, por exemplo, apenas duas dispersões permitiram obter pH entre 7 e 9, pelo que no gráfico estão representados apenas esses dois pontos. Ao analisar os gráficos facilmente se identifica que os pontos que correspondem à dispersão A1.06 são os mais próximos dos valores *target*, e por isso o seu índice de desempenho é próximo de zero, sendo o mais adequado para prossecução do estudo.

Tabela 4.8 - Índice de desempenho obtido para os testes de otimização da formulação A1.

Otimização	**Funções perda normalizadas individuais $L^{nor}(C_i)$**				**Índice de Desempenho (Y)**
Dispersão	Teor Sólidos	pH	Viscosidade	Tamanho de Partícula	
A1.01	0,0004	4,4437	35,6051	0,0900	11,3931
A1.02	-	-	-	-	-
A1.03	0,3136	4,7830	0,1936	0,2727	0,9276
A1.04	0,8464	4,5796	0,1840	0,4070	0,9880
A1.05	-	-	-	-	-
A1.06	0,2116	0,0790	0,0296	0,1754	0,1190
A1.07	0,1024	0,9702	0,0552	4,0616	2,1980

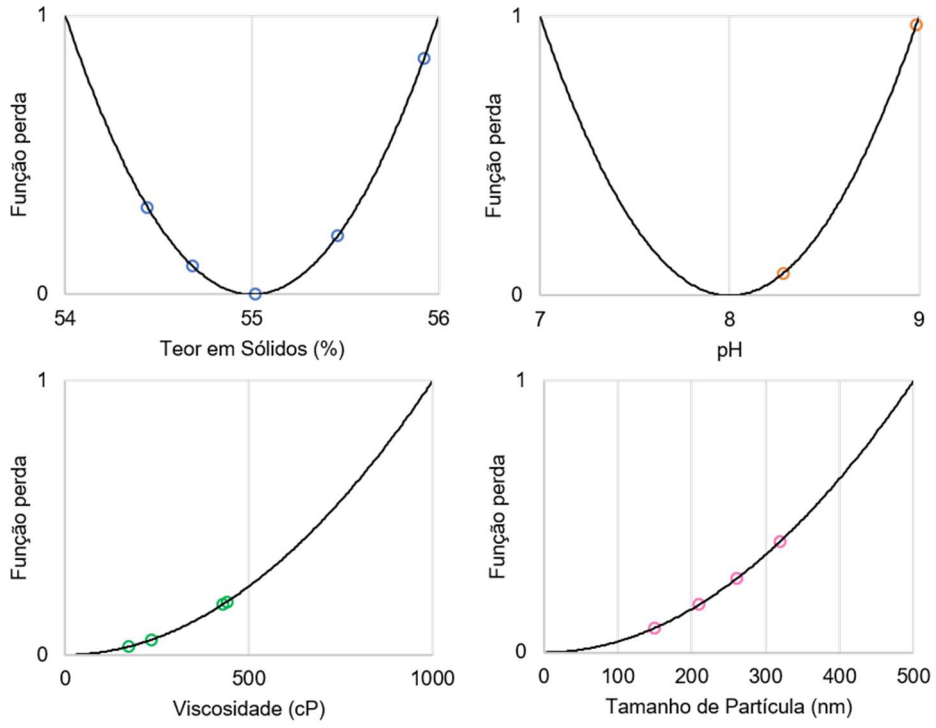

Figura 4.3 - Representação gráfica das funções perda determinadas para as otimizações de formulação A1.

4.4.2 – Dispersão A2

No caso da dispersão A2, os resultados analíticos obtidos encontram-se dentro de especificação para todos os parâmetros de CQ. Os objetivos de otimização para esta dispersão foram ajustar o valor do pH ao objetivo, i.e., reduzir a distância ao *target*, e verificar a influência da agitação na otimização da distribuição do tamanho de partícula.

Primeiramente, produziu-se a dispersão com a formulação inicial e alterou-se a variável de agitação para um valor superior em 50% à referência, até ocorrer a inversão de fases.

Apesar de o tamanho médio de partícula não ter diminuído muito com esta alteração processual, a distribuição passou a ser mais estreita e alta, o que foi um resultado positivo em termos de otimização. Já o pH, ainda dentro da especificação, subiu ligeiramente. Pelo excelente impacto da agitação no tamanho de partícula, esta condição manteve-se nos testes seguintes em que se produziram dispersões com menos 25% (m/m) e menos 50% (m/m) da percentagem de KOH com o objetivo de, agora, otimizar o pH (no sentido da redução).

Verificou-se que com apenas 1% (m/m) de KOH na formulação, mantendo todas as restantes condições de ensaio fixas, a dispersão não resultou, dado que durante o processo de arrefecimento o produto solidificou totalmente.

O teste de otimização A2.03 apresentou os melhores resultados, tendo-se verificado que com menor teor de KOH na formulação e o dobro da agitação foi possível obter uma dispersão com baixo tamanho médio de partícula (distribuição normal otimizada), baixa viscosidade e pH próximo do objetivo. Todos os resultados obtidos estão sintetizados na Tabela 4.9. As distribuições de tamanho de partícula obtidas para os testes de otimização podem ser consultadas no Anexo II.

Tabela 4.9 - Resultados de CQ obtidos para as dispersões A2 produzidas em testes de otimização.

Otimização	**Fator de Controlo**		**Controlo de Qualidade**				
Dispersão	KOH (%)	Agitação (rpm)	Teor Sólidos (%)	pH	Viscosidade (cP)	Tamanho de Partícula (médio, nm)	Distribuição Normal
A2.01	2	original	54,30	8,36	352	236,20	Sim
A2.02	2	+50%	55,92	8,62	392	231,10	Sim
A2.03	1,5	+50%	54,91	8,05	131	205,53	Sim
A2.04	1	+50%	-	-	-	-	-

Os valores do índice de desempenho global obtidos para as várias dispersões produzidas no processo de otimização estão de acordo aos resultados de CQ

apresentados. Apesar de todas as dispersões terem uma boa avaliação em termos de valor esperado, a formulação A2.03 destaca-se pelo melhor índice de desempenho (ver Tabela 4.10).

A Figura 4.4 representa a performance das várias formulações no domínio das funções perda normalizadas individuais. Ao analisar os gráficos facilmente se identifica que os pontos que correspondem à dispersão A2.03 são os mais próximos dos valores *target*, e por isso o seu índice de desempenho é o menor, pois representa um menor custo associado à perda de qualidade no produto final. Deste modo, a formulação A2.03 será objeto de análise em termos de replicabilidade na fase subsequente do trabalho.

Tabela 4.10 - Índice de Desempenho obtido para os testes de otimização da formulação A2.

Otimização	**Funções perda normalizadas individuais** $L^{\mathrm{nor}}(C_i)$				**Índice de Desempenho (Y)**
Dispersão	Teor Sólidos	pH	Viscosidade	Tamanho de Partícula	
A2.01	0,4900	0,1310	0,1239	0,2232	0,1929
A2.02	0,8464	0,3795	0,1537	0,2136	0,2522
A2.03	0,0081	0,0020	0,0172	0,1690	0,0904
A2.04	-	-	-	-	-

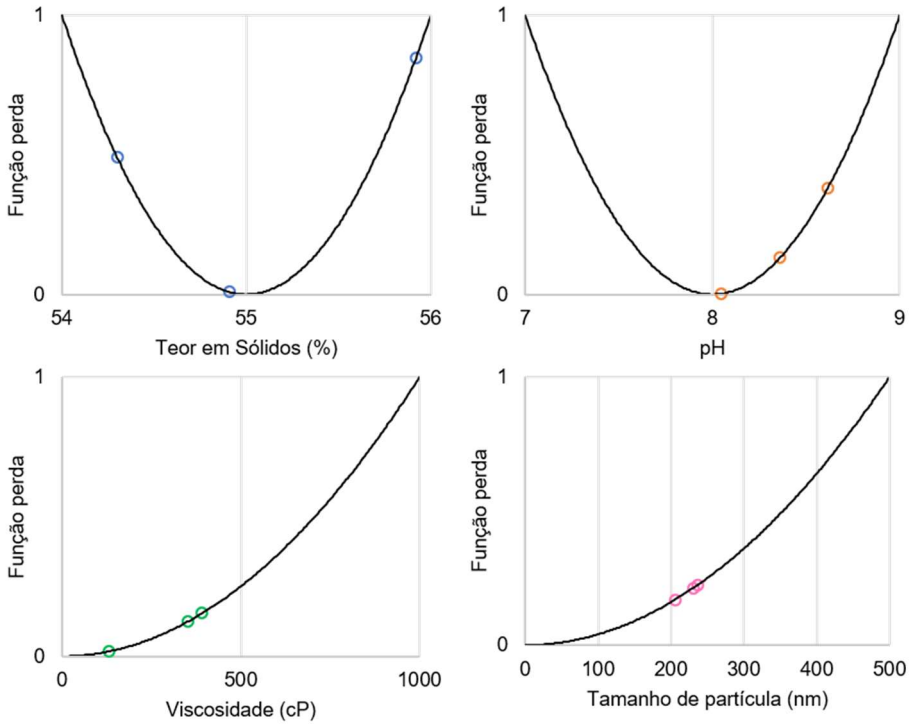

Figura 4.4 - Representação gráfica das funções perda determinadas para as otimizações de formulação A2.

4.4.3 – Dispersão B2

O caso da dispersão B2 é similar ao anteriormente descrito para a dispersão A2. Ambas as dispersões, à partida, tinham os parâmetros qualidade dentro de especificação. A dispersão B2 foi sujeita aos mesmos testes de otimização usados para A2, pela mesma ordem e lógica. Inclusivamente, ambas foram sendo produzidas e analisadas paralelamente, dado terem o surfactante em comum na formulação.

Obtiveram-se o mesmo tipo de respostas do sistema para todos os ensaios, à exceção do último. A otimização 04, para B2, não solidificou durante o processo de arrefecimento.

De facto, para B2.04, o pH e a viscosidade diminuíram com a redução de 50% (m/m) do teor em KOH. Em contrapartida, ainda que com elevada agitação, o tamanho médio de partícula aumentou e a respetiva curva de distribuição apresentou-se com uma base mais larga (correspondente a pior desempenho). O pH, neste caso, apesar de perto do limite inferior, está fora do intervalo de especificação.

O teste de otimização B2.03 apresentou os melhores resultados, tendo-se verificado que com 1,5% (m/m) de KOH na formulação e o dobro da agitação foi possível obter uma dispersão com baixo tamanho médio de partícula (distribuição normal otimizada), baixa viscosidade e pH mais próximo do *target*.

Todos os resultados de CQ obtidos são apresentados na Tabela 4.11. As curvas de tamanho de partícula obtidas para os testes de otimização podem ser consultadas no Anexo III.

Tabela 4.11 - Resultados de CQ obtidos para as dispersões B2 produzidas em testes de otimização.

Otimização	Fator de Controlo		Controlo de Qualidade				
Dispersão	KOH (%)	Agitação (rpm)	Teor Sólidos (%)	pH	Viscosidade (cP)	Tamanho de Partícula (médio, nm)	Distribuição Normal
B2.01	2	original	54,58	8,35	308	341,30	Sim
B2.02	2	+50%	54,96	8,70	337	350,60	Sim
B2.03	1,5	+50%	54,98	7,94	118	210,50	Sim
B2.04	1	+50%	54,94	6,96	87	245,50	Sim

Na Tabela 4.12 apresentam-se os respetivos índices de desempenho calculados para as várias dispersões produzidas no processo de otimização. Tal como para amostra A2, as avaliações são todas relativamente baixas, considerando que os resultados de CQ obtidos cumprem de uma forma geral todos os requisitos de qualidade.

A otimização B2.03 destaca-se pelo melhor índice de desempenho. A Figura 4.5 representa a performance das várias formulações no domínio das funções perda normalizadas individuais.

Tabela 4.12 - Índice de Desempenho obtido para os testes de otimização da formulação B2.

Otimização	Funções perda normalizadas individuais $L^{nor}(C_i)$				Índice de Desempenho (Y)
Dispersão	Teor Sólidos	pH	Viscosidade	Tamanho de Partícula	
B2.01	0,1764	0,1239	0,0949	0,4659	0,2888
B2.02	0,0016	0,4956	0,1136	0,4917	0,3544
B2.03	0,0004	0,0041	0,0139	0,1772	0,0934
B2.04	0,0036	1,0920	0,0076	0,2411	0,2868

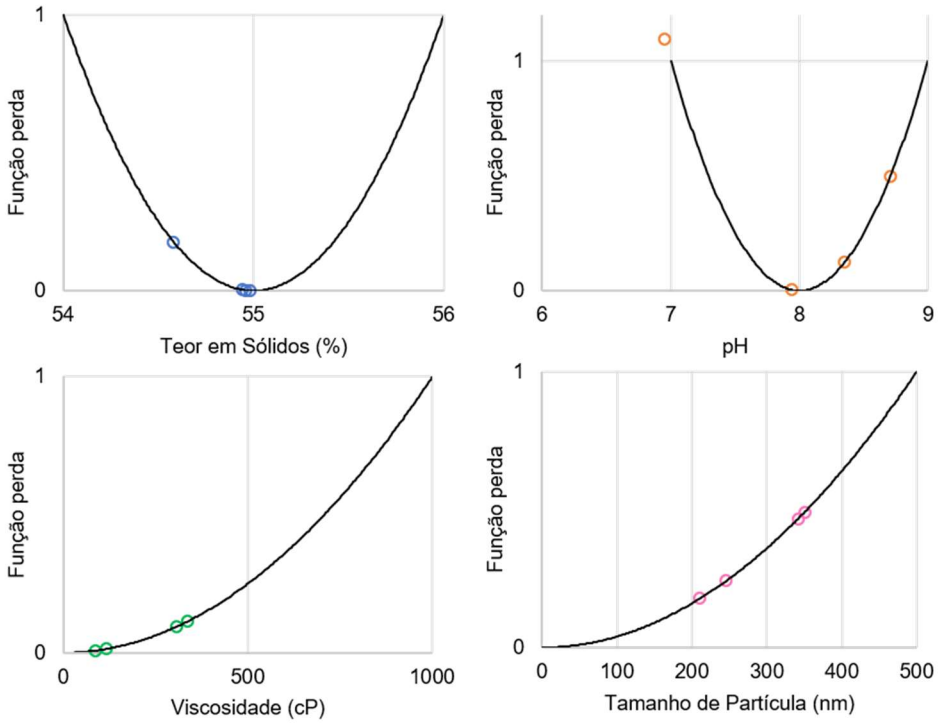

Figura 4.5 - Representação gráfica das funções perda determinadas para as otimizações de formulação B2.

4.5 – Replicação das formulações

No processo de formulação e desenvolvimento de novos produtos químicos, uma variedade de diferentes ingredientes e variáveis de processo são combinados em

diferentes proporções e valores com o objetivo de criar e/ou otimizar um produto específico.

O processo descrito neste trabalho envolveu repetidas experiências com diferentes níveis dos fatores de controlo, a fim de alcançar as características desejadas no produto final.

Nesta 3ª fase do trabalho o objetivo foi produzir réplicas das dispersões A1.06, A2.03 e B2.03, de forma a evidenciar que a qualidade pode ser replicada. No ponto anterior (4.4 – Otimização das formulações) encontram-se detalhados os processos de otimização para as dispersões A1, A2 e B2, e o porquê de estas serem as formulações finais selecionadas para a fase final do trabalho.

Quando se trata de desenvolvimento de produto, o facto de uma produção ter tido ótimos resultados não garante por si só que a formulação e condições processuais definidas resultem sempre e são replicáveis. A produção de réplicas é uma etapa crucial que permite validar a replicabilidade do sistema e analisar a precisão dos resultados em termos de CQ em torno da produção de vários lotes do mesmo produto. Do ponto de vista da produção à escala industrial, isto é importantíssimo. Um protocolo de produção tem de ser fiável, replicável e contribuir para a garantia de qualidade.

Tal como o nome indica, está implícito que esta fase é altamente dependente da execução minuciosa de uma série de passos de produção. Os procedimentos de produção definidos na fase anterior do trabalho foram compilados e integrados num boletim de produção construído na plataforma *MS-Excel,* para cada produto final. O modelo do boletim de produção/ensaio inclui as fórmulas de cálculo necessárias para determinar as quantidades dos vários ingredientes em função da massa total da dispersão que se pretende produzir; calcular o teor de sólidos; calcular a água necessária a adicionar para acertar o teor em sólidos; a taxa de adição de água, entre outros parâmetros. Constitui, portanto, uma ferramenta fundamental que descreve todo o procedimento necessário a executar para produzir tantas réplicas quanto as desejadas da dispersão em causa. Evidentemente, está circunscrito à utilização em contexto laboratorial e à montagem referida.

Para produzir estas formulações noutro dispersor e fazer o *scale-up* será sempre necessário passar por uma fase de testes a escalas diferentes. A título de exemplo, algumas tarefas podem incluir a calibração de sondas, determinação do *input* de agitação equivalente, calibração de bombas, teste a fugas no equipamento, teste e calibração a banhos de aquecimento e arrefecimento, entre outros.

Para cada dispersão (A1.06, A2.03 e B2.03) produziram-se três réplicas (1, 2 e 3). Os resultados das CQ obtidas para a dispersão “mãe” produzida na fase de otimização é referenciado como a réplica zero. Os resultados obtidos nas análises laboratoriais de CQ final das réplicas apresentam-se na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 - Resultados de CQ obtidos na produção de réplicas das dispersões finais.

Dispersão	Réplica	Controlo de Qualidade				
		Teor Sólidos (%)	pH	Viscosidade (cP)	Tamanho de Partícula (médio, nm)	Distribuição Normal
A1.06.0	Otimização	55,46	8,25	172	209,43	Sim
A1.06.1	1	54,27	8,61	236	460,97	Sim
A1.06.2	2	54,43	8,42	231	448,80	Sim
A1.06.3	3	55,07	8,39	237	449,25	Sim
Média		54,59	8,47	234,67	453,01	-
Desvio-padrão		0,42	0,12	3,21	6,90	-
Coeficiente de variação		0,78%	1,41%	1,37%	1,52%	-
A2.03.0	Otimização	54,91	8,05	131	205,53	Sim
A2.03.1	1	55,26	7,96	132	206,35	Sim
A2.03.2	2	54,84	8,04	132	202,35	Sim
A2.03.3	3	54,87	8,01	128	196,25	Sim
Média		54,99	8,00	130,67	201,65	-
Desvio-padrão		0,23	0,04	2,31	5,09	-
Coeficiente de variação		0,43%	0,50%	1,77%	2,52%	-
B2.03.0	Otimização	54,98	7,94	118	210,50	Sim
B2.03.1	1	55,31	7,89	108	208,57	Sim
B2.03.2	2	54,66	7,95	112	219,48	Sim
B2.03.3	3	54,15	7,82	106	215,65	Sim
Média		54,71	7,89	108,67	214,57	-
Desvio-padrão		0,58	0,07	3,06	5,54	-
Coeficiente de variação		1,06%	0,82%	2,81%	2,58%	-

De seguida apresentam-se representações gráficas dos CQ realizados que permitem analisar a precisão dos resultados entre réplicas e o seu posicionamento face aos intervalos de especificação representados no eixo das ordenadas.

De forma global, os resultados obtidos na caracterização das réplicas são satisfatórios. Em todos os casos as dispersões permitem atingir as especificações técnicas definidas para o produto (anteriormente apresentadas na Tabela 4.3). Os resultados de CQ apresentados neste ponto permitem concluir que as três formulações finais são replicáveis para as condições otimizadas e que os resultados foram reprodutíveis.

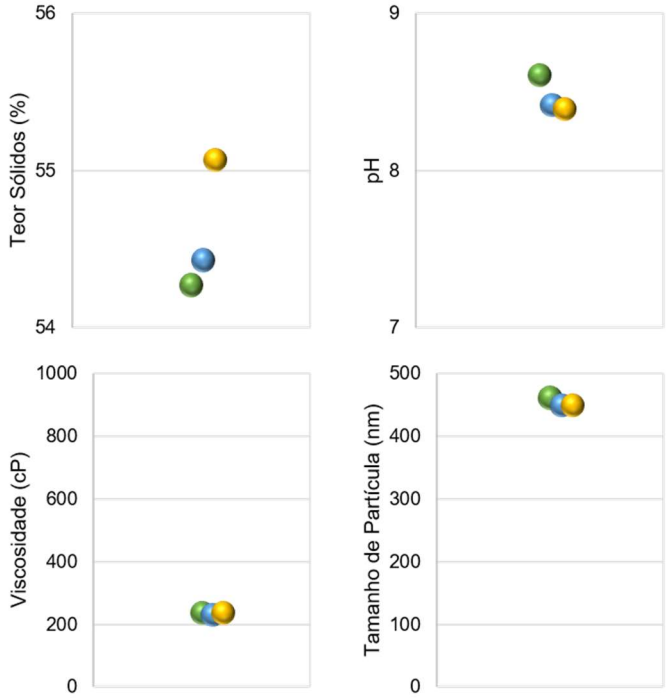

Figura 4.6 - Representação gráfica dos resultados de CQ obtidos para as réplicas da dispersão A1.06.

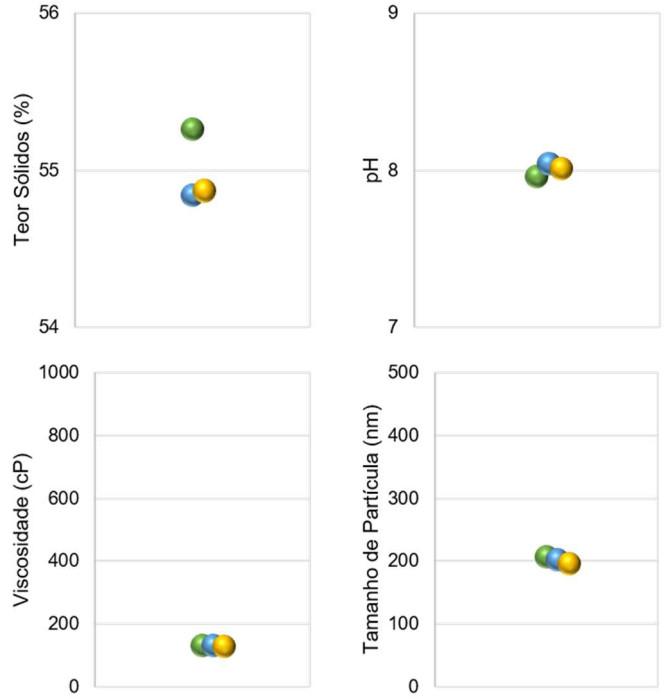

Figura 4.7 - Representação gráfica dos resultados de CQ obtidos para as réplicas da dispersão A2.03.

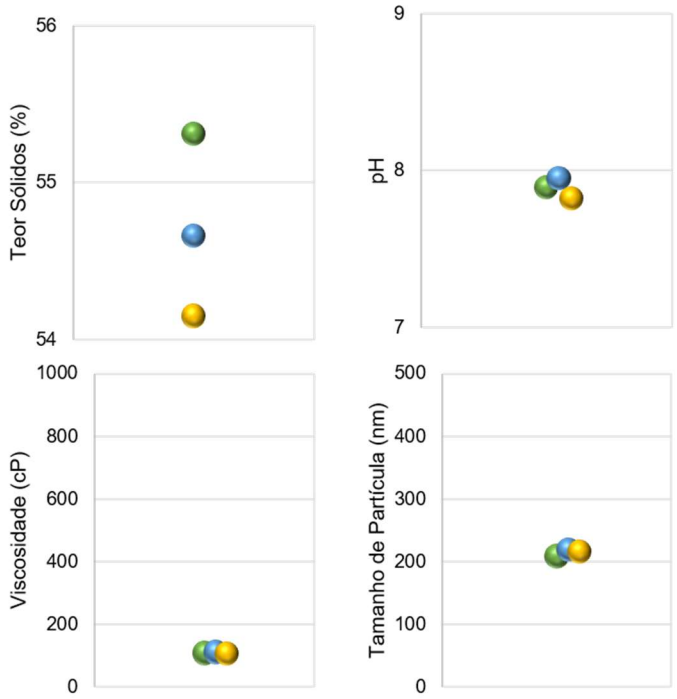

Figura 4.8 - Representação gráfica dos resultados de CQ obtidos para as réplicas da dispersão B2.03.

Ao analisar aos valores expressos na Tabela 4.13, realçam-se os seguintes aspetos:

— Relativamente à dispersão A1.06, as réplicas são reprodutíveis. Verificaram-se coeficientes de variação de ordem inferior a 2% para todos os parâmetros de CQ. No entanto, pode notar-se um desvio entre os resultados obtidos na fase de otimização (A1.06.0) e na fase de replicação. É comum que num âmbito experimental todos os resultados tenham de ser confirmados, daí a replicação ser fundamental e indispensável para poder retirar conclusões ou avançar no processo. Neste caso, a replicação da dispersão A1.06 demonstrou que com esta combinação (A1) nas condições otimizadas, se obtém um tamanho médio de partícula superior ao esperado, quando comparado com A1.06.0.

  Tal facto poderá dever-se ao surfactante em si. Como mencionado anteriormente, no ponto 4.4.1 – Dispersão A1, determinou-se analiticamente que o surfactante 1 tem teor em sólidos de apenas 30,93% (m/m). Isto significa que quando se adiciona surfactante à resina, 69,07% (m/m) é água. É importante referir aqui que durante a produção de uma dispersão aquosa de resina pelo método inverso (ver ponto 2.4 – Produção de emulsões de resina), a água é o último ingrediente a ser adicionado (sem contar com o biocida, caso seja utilizado). Ainda mais importante, a água deve ser adicionada a uma taxa controlada, onde o incremento é lentamente crescente. Isto é, inicia-se o processo com adições de água muito pequenas até à inversão de fases (O/A). Este processo verificou-se crucial, de tal forma que, se a adição de água for

demasiado rápida, a dispersão pode não ocorrer – isto aconteceu experimentalmente durante este trabalho, pelo que se teve de repetir produções em algumas ocasiões para determinar se de facto a dispersão não ocorrera efetivamente ou se teria ocorrido um erro experimental.

Tendo já no dispersor resina, KOH e surfactante; pode-se imaginar que a fase oleosa está preparada para começar a receber água e que, se o processo for lento, o sistema tem o "tempo e espaço" necessário para formar micelas de partículas muito mais pequenas, que serão capazes de garantir a estabilidade da dispersão — sem esquecer a igualmente importante influência da agitação e tipo de agitador neste processo. Pelo contrário, se desde o início do processo de adição de água se começarem a formar partículas muito grandes, a propensão à falha (não ocorrência de uma dispersão) é muito superior. O facto é que este comportamento não é visível aos olhos do analista e apenas se saberá como resultou o tamanho de partícula quando se realizar o controlo de qualidade final. Esta lógica pode sustentar que o tamanho de partícula resultou superior porque: i. este surfactante contém elevado teor em água, além de que na experiência de otimização se usou o dobro da concentração (expressa percentualmente) de surfactante na formulação; ii. o surfactante, e logo a grande quantidade de água, é adicionado ao sistema antes da fase de adição de água em si.

Ainda assim, as réplicas da dispersão A1.06 encontram-se todas dentro dos limites de especificação, tendo por isso cumprido com os objetivos. O pH e a viscosidade foram os alvos principais durante a fase de otimização desta dispersão e ambos diminuíram substancialmente, pelo que a otimização global é satisfatória. Assim, resultou uma formulação adequada para este novo surfactante e a resina da KPR;

— A utilização do surfactante 2 na formulação permitiu, desde o início, a obtenção de valores de pH mais próximos do valor médio do intervalo de especificação;

— As dispersões A2.03 e B2.03 foram produzidas nas mesmas condições operacionais e com o mesmo surfactante (2). É notável que os seus resultados são os mais precisos, tanto de forma individual, como quando analisados globalmente. Verificaram-se coeficientes de variação de ordem inferior a 3% para todos os parâmetros de CQ, pelo que os resultados demonstram reprodutibilidade. Algum desvio mais saliente no caso do teor de sólidos pode decorrer do passo final de acerto de água, mas ainda assim é pouco significativo dado o intervalo ser muito pequeno: (55±1)% (m/m). Note-se que estes dois sistemas se diferenciam apenas na resina base (pontos de amolecimento de 60 e 70 °C), o que não demonstrou ter influenciado as

características físico-químicas das dispersões. Obtiveram-se valores de pH, viscosidade e tamanho médio de partícula muito semelhantes e satisfatórios face aos objetivos da otimização. Assim, resultaram mais duas formulações otimizadas que integram o surfactante 2 e duas resinas diferentes.

O trabalho desenvolvido nesta última fase do trabalho foi fundamental e relaciona-se intimamente com a máxima de laboratório que dita que um resultado experimental só é confiável se puder ser repetido, sendo uma ferramenta vital para garantir que determinado ensaio ou metodologia é replicável e confiável.

A determinação do número de repetições deve ter em conta o ideal estatístico, mas também o custo mínimo experimental. Idealmente poderia produzir mais réplicas de cada formulação, mas definiram-se três (por cada uma das três formulações, resultando em nove produções), como forma de gerir tempo e recursos e, ainda assim, obter número suficiente que permitisse uma avaliação da uniformidade dos dados.

Estes dados validam três formulações diferentes para produzir dispersões aquosas de resina à escala laboratorial, sendo que os próximos passos seriam: i. produzi-las à escala de produção piloto (10 kg); ii. realizar testes de desempenho em formulação de adesivos PSA, isto é, produzir adesivos e proceder a ensaios físicos; iii. analisar os resultados e enviar amostras para aprovação de clientes; iv. decidir sobre a aprovação das formulações, de acordo com o procedimento interno Desenvolvimento de Novos Produtos. Em caso positivo, é de esperar que pelo menos uma destas formulações venha a constituir parte da gama de produtos de dispersões comercializados pela KRP. O facto de se terem proposto neste trabalho três formulações, com recurso a dois surfactantes diferentes abre o leque de possibilidades. Uma das particularidades é que um dos surfactantes estudados não tem qualquer marcação de perigosidade, o que é uma vantagem para a indústria que produz produtos alimentares e que procura produtos com baixo impacto ambiental.

O desenvolvimento da formulação do produto em si abarcou inovação para a empresa no sentido em que com o desenvolvimento deste trabalho deram-se os primeiros passos na implementação das estruturas e unidades de operação para dispersões no laboratório da KPR, bem como a implementação dos métodos de controlo de qualidade, incremento do conhecimento técnico interno sobre a compatibilidade de surfactantes com resina KPR e a relação entre os vários parâmetros de CQ. Outro fator inovador deste trabalho foi a implementação de uma abordagem sistémica baseada em métodos de decisão que permitem avaliar dispersões e compará-las entre si (apresentadas neste trabalho e todas formulações desenvolvidas no futuro), através de um modelo matemático definido tendo por base objetivos específicos de qualidade. Esta abordagem permite tomar decisões racionais e baseadas em evidências numéricas associadas a funções perdas de qualidade, o que incrementa clareza, critério e ponderação no ato de avaliação e decisão.

CAPÍTULO 5 — CONSIDERAÇÕES FINAIS

Atualmente, os problemas ambientais que se levantam têm bastante influência nos mercados globais, onde a procura por produtos não nocivos, amigos do ambiente, livres de solventes, sustentáveis e eticamente produzidos são um dos focos em tendência. Tal como em outros setores da indústria química, o mercado dos adesivos enfrenta desafios que requerem o desenvolvimento de novos produtos substitutos e processos de fabrico inovadores que deem resposta às questões ambientais e sociais.

Os adesivos do tipo PSA, principal aplicação técnica das dispersões aquosas de resina, já se encontram em transição para a produção à base de água e este é um mercado em crescimento, abrindo oportunidade às empresas que se encontram nesta cadeia de valor. A Empresa Kemi Pine Rosins, onde o estágio teve lugar e o trabalho foi desenvolvido, enquadra-se na 2ª Indústria do setor das resinas naturais — Produção de derivados de colofónia (origem biológica), e fornece vários setores industriais, nomeadamente, o mercado dos adesivos.

As emulsões, ou dispersões, aquosas de resina são um tipo de produto derivado de colofónia cujo processo produtivo se encontra pouco descrito na literatura pública e é muito protegido sob a forma de patentes. Neste contexto, o presente trabalho teve como principal objetivo a produção e caracterização físico-química de dispersões aquosas de resina, procurando desenvolver formulações ótimas que permitissem dispersar as resinas de interesse, de origem natural, (produtos KPR) em água.

Produzir uma dispersão aquosa de resina, seja de colofónia ou de um derivado, apresenta alguma dificuldade técnica. Os principais problemas à partida são: i. o facto de a resina não ser solúvel em água; e ii. a estabilidade — pode ocorrer conseguir produzir-se uma dispersão, e com o tempo a mesma sofrer degradação (ou segregação de fases) ao dar-se a indesejada separação de fases.

O desafio de produzir uma dispersão aquosa deste tipo, estável, passa por estudar muito bem as variantes que a afetam. Geralmente, a resina deve ser dispersa com agitação vigorosa e com tipos de agitadores também especificamente escolhidos, que fomentem a impulsão da água para o interior do meio óleo e que evitem a acumulação de sólidos nas paredes do dispersor. A escolha do tipo de surfactante utilizado é outro fator crucial para a produção. Relativamente a este, verifica-se consonância entre os vários autores acerca da utilização preferencial de surfactantes do tipo aniónico quando se trata de sistemas resínicos (resinas naturais). A pressão e temperatura processual a aplicar depende do ponto de amolecimento da resina base, sendo que para pontos de amolecimento mais baixos é possível produzir a emulsão à pressão atmosférica, e para pontos mais altos passa a ser necessário aumentar um pouco a pressão. Publicações dos autores descritos mencionam 2 bar para este efeito.

A estratégia para resolver o problema proposto baseou-se em três fases de trabalho:

i) *Screening*, na qual se recorreu a planeamento de experiências para definir uma matriz de ensaios, tendo em conta os fatores de estudo especificados e seus diferentes níveis. Essencialmente nesta fase pretendeu-se determinar quais as combinações resina/surfactante compatíveis e com melhor índice de desempenho. Note-se que para além destes fatores, outros dois têm impacto na solução ótima, nomeadamente o teor de KOH adicionado e a agitação durante o processo de produção. Por forma a minimizar o número de experiências e usar um procedimento de otimização na fase de *screening* apenas se variou a resina e o surfactante com os dois outros fatores fixos.
Para tal definiu-se um plano de controlo analítico com quatro parâmetros de qualidade (teor de sólidos (expressa em %), pH, viscosidade (medida a 25 °C) e tamanho médio de partícula (medida em nm)) e avaliaram-se as dispersões com um modelo aditivo multicritério. As funções perda de Taguchi normalizadas foram integradas num modelo multicritério que permite traduzir (e representar) o desempenho global de cada produto, reduzindo-o a um simples valor;

ii) Otimização, na qual as três melhores dispersões da 1ª fase foram otimizadas para cumprir intervalos de especificação técnica definidos. Aqui uma estratégia baseada em experimentação evolucionária; segundo a qual, os resultados de uma experiência são integrados no conhecimento anteriormente existente e servem para decidir as condições da próxima experiência. Nesta fase mantiveram-se constante os pares resina/surfactante anteriormente julgados promissores e variou-se o teor de KOH e a agitação, para além de aspetos menos relevantes como a adição de biocida. Nesta fase, o modelo analítico de quantificação de desempenho foi usado como mais uma ferramenta de decisão ao nível das condições experimentais. Desta fase resultaram três produtos de características otimizadas com potencialidade para serem explorados em escalas de produção mais larga;

iii) Replicação, na qual se produziram réplicas das formulações otimizadas a fim de confirmar a uniformidade dos resultados e a replicabilidade das formulações para condições processuais otimizadas anteriormente. Os resultados das réplicas demonstraram que as dispersões e as suas propriedades são reprodutíveis, apresentando baixos coeficientes de variância para todos os parâmetros de CQ (<3%), e portanto, as formulações finais propostas com este trabalho consideram-se promissoras para avançar no processo de Desenvolvimento de Novos Produtos.

Concluiu-se o trabalho com a proposta de três formulações diferentes para produção de dispersões aquosas de resina, as quais configuram dispersões com as características físico-químicas desejadas. Isto é, atingiram-se e otimizaram-se os quatro objetivos de CQ definidos pela empresa.

Para culminar, propõe-se a integração de um método para avaliar o desempenho de dispersões em relação aos parâmetros de CQ, tendo por base conceitos da engenharia da qualidade e métodos de decisão. A interligação das funções perda de qualidade de Taguchi com o conceito de valor esperado permitiu definir um modelo (equação) multiobjectivo que incorpora quatro objetivos individuais e de diferentes dimensões num único índice de avaliação de desempenho. Esta abordagem gera valor ao trabalho desenvolvido, fomentando um método de decisão fundamentado que pode gerar valor às atividades de Investigação e Desenvolvimento na empresa.

Os detalhes do processo produtivo e ingredientes das formulações são propriedade da KPR pelo que não são explicitados no presente relatório. Seria interessante no futuro alargar este estudo a mais resinas e surfactantes, aumentando a matriz do plano factorial de experiências. Tal permitiria alargar o leque possibilidades e consolidar mais conhecimento técnico.

5.1 – Oportunidades de trabalho futuro

Tão importante quanto a verificação da conformidade deste produto face às especificações técnicas de controlo de qualidade, é a caracterização das dispersões em termos de desempenho de produto em adesivos. O trabalho futuro que se segue engloba:

i) O aumento de escala para o nível de escala piloto;
ii) Realização de testes microbiológicos;
iii) Estudo de validade de produto; e
iv) Realização de testes de desempenho, tal como os descritos no final do ponto 2.5.3 (*loop tack, peel adhesion, shear adhesion*).

Relativamente ao aumento de escala, foi ainda possível testar uma produção da dispersão B2 no dispersor de escala piloto instalado na empresa. Produziram-se 5kg de dispersão, com uma resina base diferente, equivalente em ponto de amolecimento à utilizada em estudo neste trabalho. A dispersão produzida obteve bons resultados em termos de controlo de qualidade.

Relativamente à realização de testes microbiológicos e à análise da estabilidade, foram analisadas as primeiras amostras produzidas com biocida que cumpriram três meses em setembro. Verificou-se que todas testaram negativo à presença de *staphylococcus aureus* e que não ocorreu separação de fases significativa, ou

depósito de sólidos, o que é um ótimo indicador de estabilidade e de compatibilidade do sistema resínico (resina-surfactante e processo). No entanto, é pertinente na prossecução do trabalho incluir a análise vestigial de bactérias gram-negativas (p.e. E. Coli).

Por fim, os testes de desempenho são imprescindíveis, no entanto, implicam a disponibilidade de equipamentos e investimento futuro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aarts, Patrick Peter Mario, Houben, Lodewijk Johannes Hubertus e Hazen, John, to Lawter Inc. 2015. *Tackifier dispersion. 9,023,929 B2* United States Patent, 5 de May de 2015.

Abdel-Raouf, Manar El-Sayed e Abdul-Raheim, Adbul-Raheim Mahmoud. 2018. Rosin: Chemistry, Derivatives and, Applications: a review. *BAOJ Chemistry.* 1, 2018, Vol. 4, 039.

Alberto, Manuel A. M. 2013. *Planeamento de Experiências e Controlo de Qualidade na Indústria: Revisão e aplicação metodológica.* Lisboa : Tese de Mestrado, Departamento de Ciências e Tencologia da Universidade Aberta, 2013.

Aldas, Miguel, et al. 2020. Pine Resins Derivatives as Sustainable Additives to Improve the Mechanical and Thermal Propoerties of Injected Moulded Thermoplastic Starch. *Applied Sciences, MDPI.* 2020, Vol. 10, 2561.

ASAE, Autoridade de Segurança Alimentar e Económica. 2022. *Emulsionantes, estabilizadores, espessantes e geleficantes.* [Online] 2022. [Citação: 02 de 01 de 2022.] https://www.asae.gov.pt/seguranca-alimentar/aditivos-alimentares/emulsionantes-estabilizadores-espessantes-e-geleficantes.aspx.

Aydin, Oral, et al. 1996. *Preparation of solvent-free aqueous polymer and tackifier dispersions. 5,534,571* United States Patent, 9 de Jul. de 1996.

Benedek, István. 2004. *Pressure-Sensitive Adhesives and Applications.* Alemanha : Marcel Dekker, Inc., 2004. 0-8247-5059-4.

Boonstra, Lykele Jan, et al. 2007. *Emulsifiers for use in water-based tackifier dispersions. 2007/0135542 A1* United States Patent, 14 de Jun. de 2007.

Chen, Gonglun e Tao, Daniel. 2005. Fuel Processing Technology, Elsevier. *An experimental study of stability of oil-water emulsion.* 2005, Vol. 86, 499-508.

Chrétien Donker. 2002. *The Chemistry of Tackifying Resins.* The Netherlands : Product Application Manager, Hercules, 2002.

Class, Jay B. 2004. Resins, Natural. [autor do livro] Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology (Vol 21).* EUA : John Wiley & Sons, Inc., 2004.

Collin, Luciana Rennó D'Oliveira e Pamplona, Edson Oliveira. 1997. A Utilização da Função Perda de Taguchi na Prática de Controlo Estatístico de Processo. Escola Federal de Engenharia de Itajubá, 1997.

Coppen, J.J.W. e Hone, G.A. 1995. *Gum naval stores: turpentine and rosin from pine resin.* Rome : NRI Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1995. ISBN 92-5-103684-5.

CredenceResearch. 2020. Aqueous Tackifier Resin Dispersion Market By Type (Synthetic tackifiers, Natural tackifiers) by Application by End-user, Growth, Share, Opportunities & Competitive Analysis, 2020 – 2027. [Online] 2020. https://www.credenceresearch.com/report/aqueous-tackifier-resin-dispersion-market.

Dehnad, Khosrow. 1989. *Quality Control, Robust Design, and the Taguchi Method.* Pacific Grove, California : AT&T Bell Laboratories, 1989. ISBN-13: 978-1-4684-1474-5.

Devore, Jay L. 2005. *Probability and Statistics for Engineering and the Sciences.* 6. São Paulo : Cengage Learning, 2005. ISBN-13: 978-85-221-0924-1.

Draper, Norman R. e Box, George E. P. 1998. *Evolutionary Operation: A Statistical Method for Process Improvement.* USA : Wiley-Interscience, 1998. 978-0471255512.

Drew, John. 1989. History. [autor do livro] Duane F. Zinkel e James Russell. *Naval Stores.* New York : Pulp Chemicals Association, Inc., 1989, 1, pp. 3-38.

DRT. 2021. Tackifying Resins For Water-based Adhesives. *DERMULSENE®.* [Online] Firmenich Group, 2021. [Citação: 10 de 12 de 2021.] https://ingredients.firmenich.com/drt-dermulsene?gclid=CjwKCAiAzrWOBhBjEiwAq85QZ6qJcZCFYI7hxeVeBbflYOWZyVJ98_GHVclyEsYAlihyKpsHpgPWbhoCW2AQAvD_BwE#dermulsene.

Drukker, John Jacob e Wyckoff, N. J. to The Flintkote Company. 1968. *Water-dispersed high-solids-content adhesives of elastomers and tackfiers and the method of production of the aqueous dispersion. 3,412,061* United States Patent, 19 de Nov. de 1968.

EASTMAN. 2018. *Technical Data Sheet Tacolyn™ 3100 Resin Ester Dispersion.* EUA : Eastman Chemical Company, 2018.

EmergenResearch. 2022. Water Based Adhesives Market, By Resin Type (Ethylene Vinyl Acetate, Polyurethane Dispersions and Others), By Application (Paper & Packaging, Leather & Footwear and Others), and By Region Forecast to 2030. [Online] 2022. https://www.emergenresearch.com/industry-report/water-based-adhesives-market.

Farias, Ana Maria Lima de. 2008. *Probabilidade e Estatística.* Rio de Janeiro : Fundação CECIERJ, 2008. 978-85-7648-500-1.

Gama, A. 1982. Processing of pine resin in Portugal. *Boletim do Instituto dos Produtos Florestais - Resinosos.* 1982, 38: 26-30.

Geoghegan, John T., Wang, Long S. e Company, to Arizona Chemical. 2001. *Surfactant for forming stable dispersions of rosin esters. 6,274,657 B1* United States Patent, 14 de Aug. de 2001.

Graillat, C., Pichot, C. e Lepais-Masmejean, M. 1990. Journal of Dispersion Science and Technology. *Stabilization optimization of aqueous monomer solutions in oil emulsions usins the cohesive energy ratio concept.* Taylor & Francis, 1990, Vol. 11, 5.

Gum Chemical Solutions, S.A. 2020. *Technical Data Sheet Elliotti Gum Rosin.* Portugal : Gum Chemical, 2020.

Haan, William M. 2004. Dispersants. [autor do livro] Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology (vol 8).* EUA : John Wiley & Sons, Inc., 2004.

Hardhianti, Meiga Putri Wahyu e Azis, Rochmadi and Muhammad Mufti. 2022. Kinetic Studies of Esterification of Rosin and Pentaerythritol. *Processes by MDPI.* 2022, Vol. 10, 39.

Hazen, John C., to Eka Nobel. 1992. *Stabilized rosin and process for production and use thereof. 5,175,250* United States Patent, 29 de Dec. de 1992.

Karlberg, Ann-Therese e Hagvall, Lina. 2018. Colophony: Rosin in Unmodified and Modified Form. [autor do livro] Swen Malte John, et al. *Kanerva's Occupational Dermatology.* eBook ISBN 978-3-319-40221-5 : Springer, Cham, 2018.

Keeney, Ralph L. 1992. *Value-Focused Thinking: A Path to Creative Decisionmaking.* London : Harvard University Press, 1992. 9780674931985.

Kethley, R. Bryan. 2008. International Journal of Information and Management Sciences. *Using Taguchi Loss Functions to develop a single objective function in a multi-criteria context: A Scheduling example.* 4, 12 de 2008, Vol. 19, 4, pp. 589-600.

Kim, Birm-June, et al. 2007. International Journal of Adhesion & Adhesives. *Probe tack of tackified crylic emulsion PSAs, Elsevier.* 2007, Vol. 27, 102-107.

Krishnaiah, K. e Shahabudeen, P. 2012. *Applied Design of Experiments and Taguchi Methods.* New Delhi : PHI Learning Private Limited, 2012. ISBN-978-81-203-4527-0.

Ladero, Miguel, et al. 2011. Kinetic modelling of the esterification of rosin and glycerol: Application to industrial operation. *Chemicals Engineering Journal.* 169, 2011, Elsevier.

LAWTER Company. 2011. *Technical Data Sheet SNOWTACK™ SE780G Water-borne Tackifier.* USA : Lawter, Inc., 2011.

Leal-Calderon, Fernando, Schmitt, Véronique e Bibette, Jérôme. 2007. *Emulsion Science - Basic Principles.* França : Springer Science+Business Media, LLC, 2007. ISBN-13: 978-0-387-39682-8.

Lynn, Jr. Jesse L.; Bory, Barbara H. 2004. Surfactants. [autor do livro] Kirk-Orthmer. *Encyclopedia of Chemical Technology (vol 23).* EUA : John Wiley & Sons, Inc., 2004.

Market&Markets. 2021. Adhesives & Sealants Market by Adhesive Formulating Technology (Water-based, Solvent-based, Hot-melt, Reactive), Sealant Resin Type (Silicone, Polyurethane, Plastisol, Emulsion, Polysulfide, Butyl), Application, Region - Global Forecast to 2026. [Online] 2021. https://www.marketsandmarkets.com/Market-

Reports/adhesive-sealants-market-421.html#&utm_source=PRNewswire&utm_medium=Referal&utm_campaign=PaidPR.

MarketDataForecast. 2022. Water-Based Adhesives Market Size, Share & Forecast (2022-2027). [Online] 2022. https://www.marketdataforecast.com/market-reports/water-based-adhesive-market.

Markets&Markets. 2018. Water-based Adhesive Market by Resin Type (PAE, PVA Emulsion, VAE Emulsion, SB Latex, and PUD), Application (Tapes & Labels, Paper & Packaging, Woodworking, Building & Construction, and Automotive & Transportation), and Region - Global Forecast to 2023. [Online] 2018. https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/water-based-adhesive-market-267560071.html.

Miller, Peter James e Company, to Eastman Chemical. 2007. *Tackifier dispersions with improved humid age performance. 2007/0249759 A1* United States Patent, 25 de Oct. de 2007.

Montgomery, Douglas C. 2004. *Diseño y Análises de Experimentos.* México : Limusa Wiley, 2004. 968-18-0156-6.

—. 2001. *Introduction to Statistical Quality Control.* 4th. United States of America : John Wiley & Sons, Inc., 2001. pp. 571-590. 0-471-31648-2.

MordorIntelligence. 2021. WATER-BORNE ADHESIVES MARKET - GROWTH, TRENDS, COVID-19 IMPACT, AND FORECASTS (2022 - 2027). [Online] 2021. https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/water-borne-adhesives-market.

Moura, Heber e Figueiredo, Sandra. A Utilização dos Métodos Quantitativos na Contabilidade. *Anais Do Congresso Brasileiro De Custos - ABC.* [Online] [Citação: 27 de 07 de 2022.] https://anaiscbc.emnuvens.com.br/anais/article/view/3006.

Navarro-Pérez, Yisel M., et al. 2021. Prediction of the physical stability and quality of O/W cosmetic emulsions using full factorial design. *Journal of Pharmacy & Pharmacognosy Research.* 2021, Vol. 9(1), 98-112.

Oliveira, Teresa P. C. A. 2004. *Estatística Aplicada.* Lisboa : Universidade Aberta, 2004.

Ostberg, G., Bergenstahl, B. e Huldén, M. 1995. Colloids and Surfaces, Elsevier. *Influence of emulsifier on the formation of alkyd emulsions.* 1995, Vol. 94, 2-3, 161-171.

Parkinson, J. Boyd C. e Sherpman, P. 1972. Journal of Colloid and Interface Science. *Factors Affecting Emulsion Stability, and the HLB Concept.* 1972, Vol. 41, 2.

PersistenceMarketResearch. 2016. Tackifier Resin Dispersions Market: Global industry analysis and forecast 2017 - 2025. [Online] 2016.

https://www.persistencemarketresearch.com/market-research/tackifier-resin-dispersions-market.asp.

Pey, C. M., et al. 2006. Optimization of nano-emulsions prepared by low-energy emulsification methods at constant temperature using a factorial design study. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2006, Vol. 288, pp. 144-150.

Pine Chemicals Association International. 2019. *International Conference : Data Report.* Canada : s.n., 2019.

Pine Rosins. 2019. *Product Matrix.* Cantanhede, Portugal : Kemi Pine Rosins, S.A., 2019.

Pino Pine. 2021. *Product Catalogue: Water Borne Tackifiers.* Portugal : PinoPine, Produtos Químicos, S.A., 2021.

Prescott, Gavin. 2016. Water-in-Water Emulsion. *Chemical Properties and Uses of Water.* New York : University Publications, 2016.

Prinderre, P., et al. 1998. Formulation and evaluation of o:w emulsions using experimental design. *International Journal of Pharmaceutics.* Elsevier Science B.V., 1998, Vol. 163, pp. 73–79.

Raja, P. Rajesh, et al. 2013. International Journal of Adhesion & Adhesives. *Evaluation of natural rubber latex-based PSAs containing aliphatic hydrocarbon tackifier dispersions with different softening points - Adhesive properties at different conditions.* 2013, Vol. 41, 160-170.

Rice, Jonhn A. 1995. *Mathematical Statistics and Data Analysis.* s.l. : Duxbury Press, 1995. 978-0534209346.

Rocco, Sergi J. to Congoleum Nairn Inc. 1962. *Water-dispersed adhesive of rubber and a mixture of tackifiers, and process for preparing same. 3,015,638* United States Patent, 2 de Jan de 1962.

Roy, Ranjit K. 2001. *Design of Experiments Using the Taguchi Approach.* USA : John Wiley & Sons, Inc., 2001. ISBN 0-471-36101-1.

Schmid, John J. e Booth, James W. to Arizona Chemicals Company. 1991. *Method for producing tackifier resins. 5,051,485* United States Patent, 24 de Sep. de 1991.

Silvestre, Armando J.D. e Gandini, Alessandro. 2008. Rosin: Major Sources, Properties and Applications. [autor do livro] Mohamed Naceur Belgacem e Alessandro Gandini. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources.* United Kingdom : Elsevier, 2008.

Soltes, ED J. e Zinkel, Duane F. 1989. Chemistry of Rosin. [autor do livro] Duane F. Zinkel e James Russell. *Naval Stores: Production, Chemistry, Utilization.* United States of America : Pulp Chemicals Association, Inc., 1989.

Stump, J. H. 1989. Quality Control (tall oil, rosin, and fatty acids). [autor do livro] Duane F. Zinkel e James Russell. *Naval Stores: Production, Chemistry, Utilization.* United States of America : Pulp Chemicals Association, Inc., 1989.

Yang, Miao, et al. 2020. *Tackifier and a continuous process for producing the tackifier. 10,544,335 B2* United States Patent, 28 de Jan. de 2020.

ANEXOS

Anexo I - O presente Anexo I contém os gráficos de caracterização das dispersões obtidos para as várias combinações estipuladas no plano de experiências fatorial.

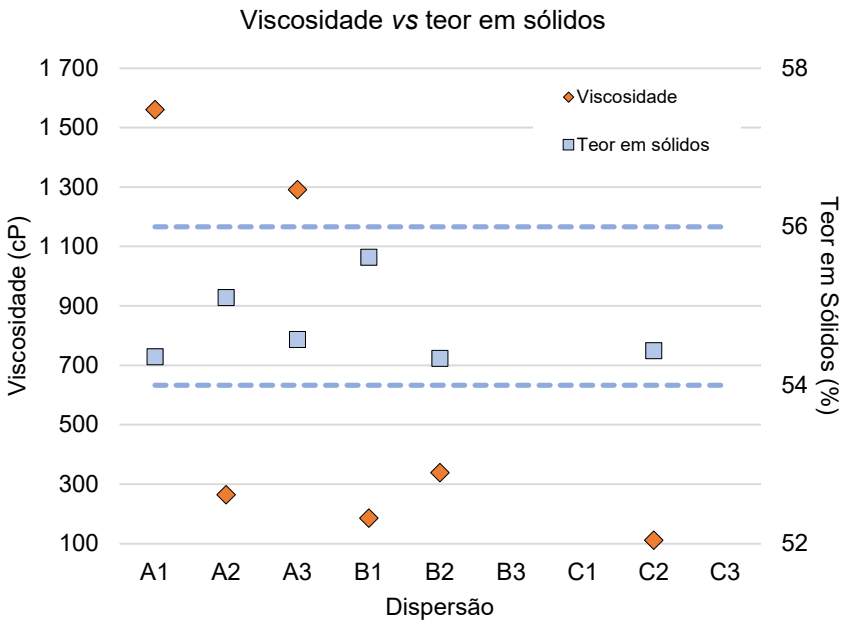

Figura A.1 - Caracterização das dispersões (1ª Fase): viscosidade *vs* teor em sólidos.

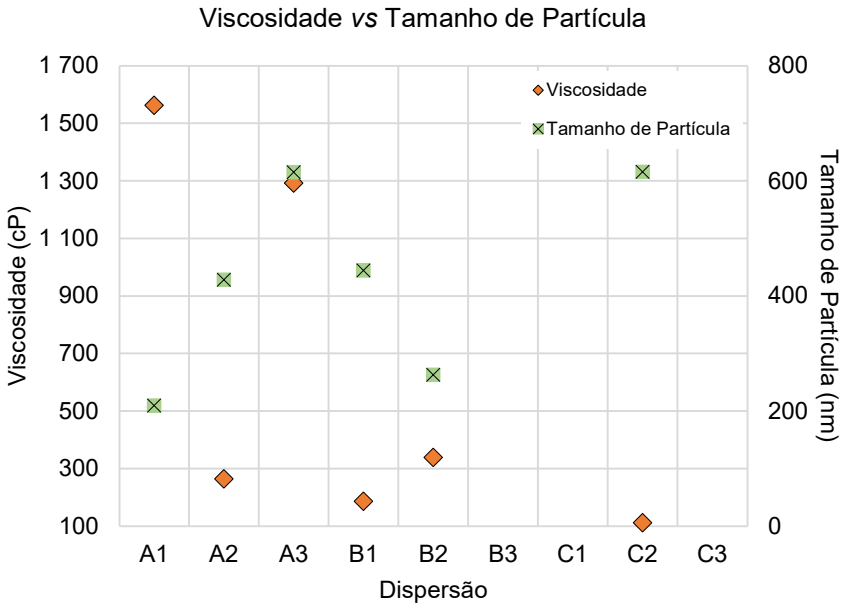

Figura A.2 - Caracterização das dispersões (1ª Fase): viscosidade *vs* tamanho de partícula.

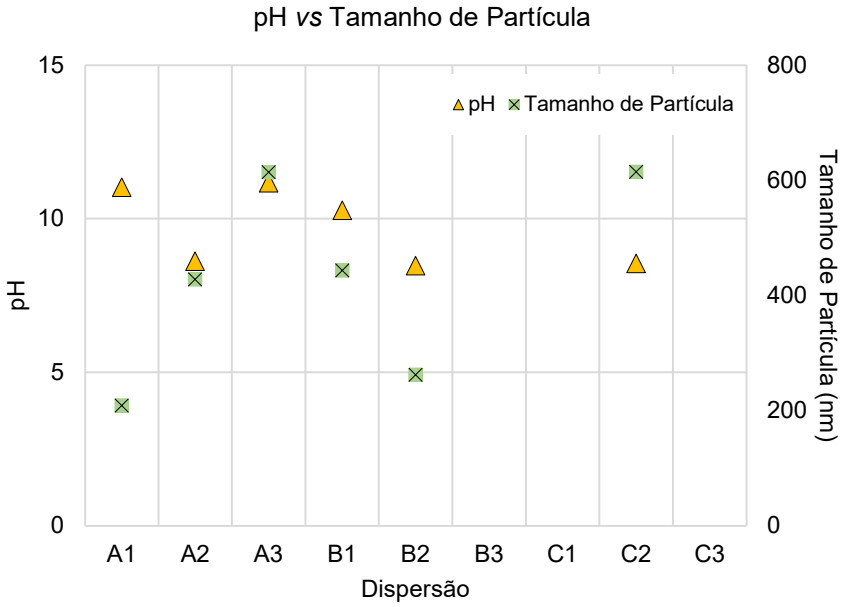

Figura A.3 - Caracterização das dispersões (1ª Fase): pH vs tamanho de partícula.

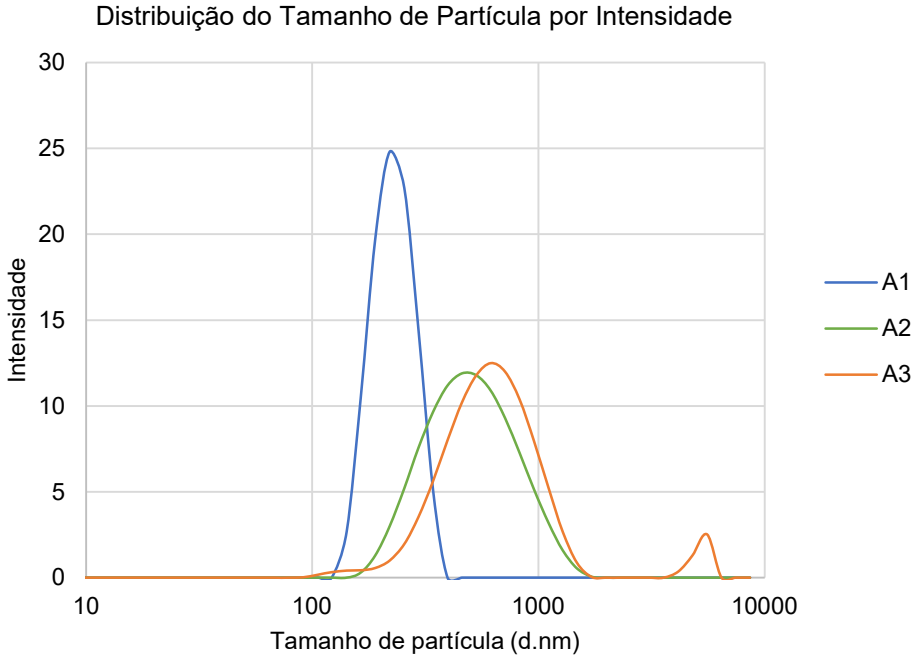

Figura A.4 - Caracterização das dispersões (1ª Fase): distribuição do tamanho de partícula por dispersão da resina A com surfactantes 1, 2 e 3.

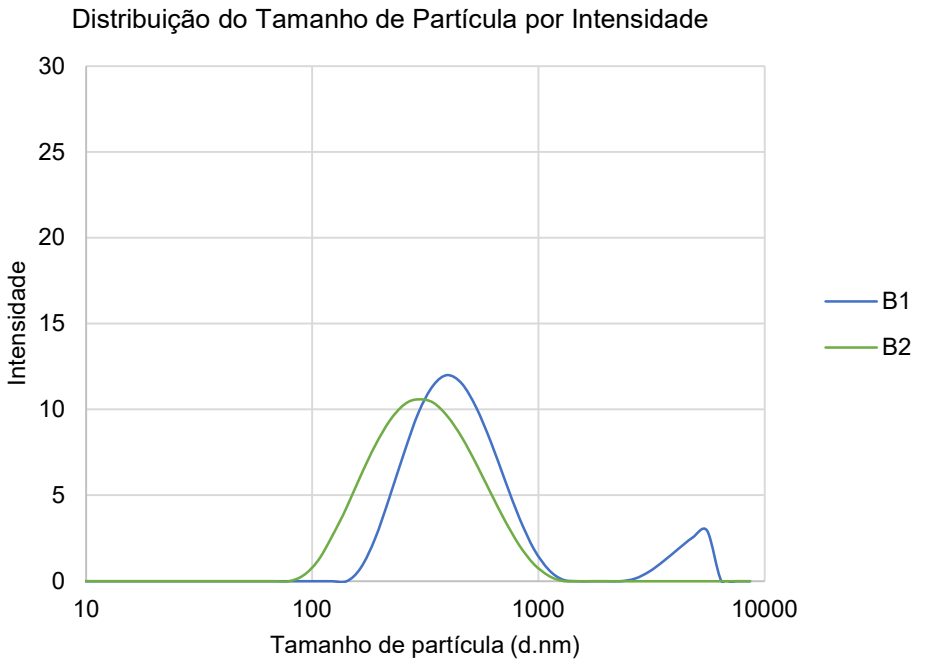

Figura A.5 - Caracterização das dispersões (1ª Fase): distribuição do tamanho de partícula por dispersão da resina B com surfactantes 1 e 2.

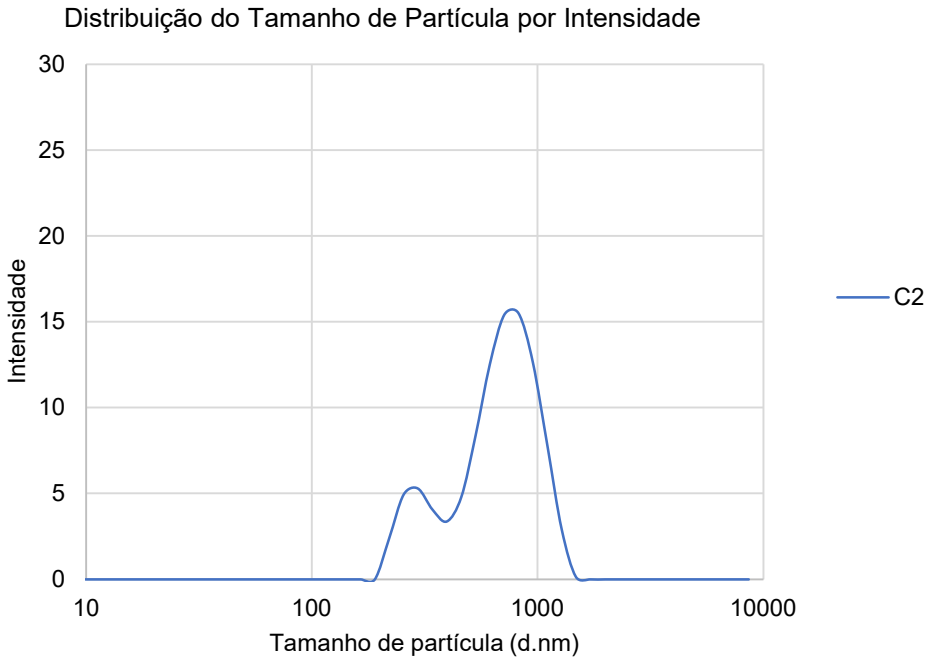

Figura A.6 - Caracterização das dispersões (1ª Fase): distribuição do tamanho de partícula por dispersão da resina C com o surfactante 2.

Anexo II - O presente Anexo II contém os gráficos de caracterização de tamanho de partícula obtidos para as produções de otimização da dispersão A2.

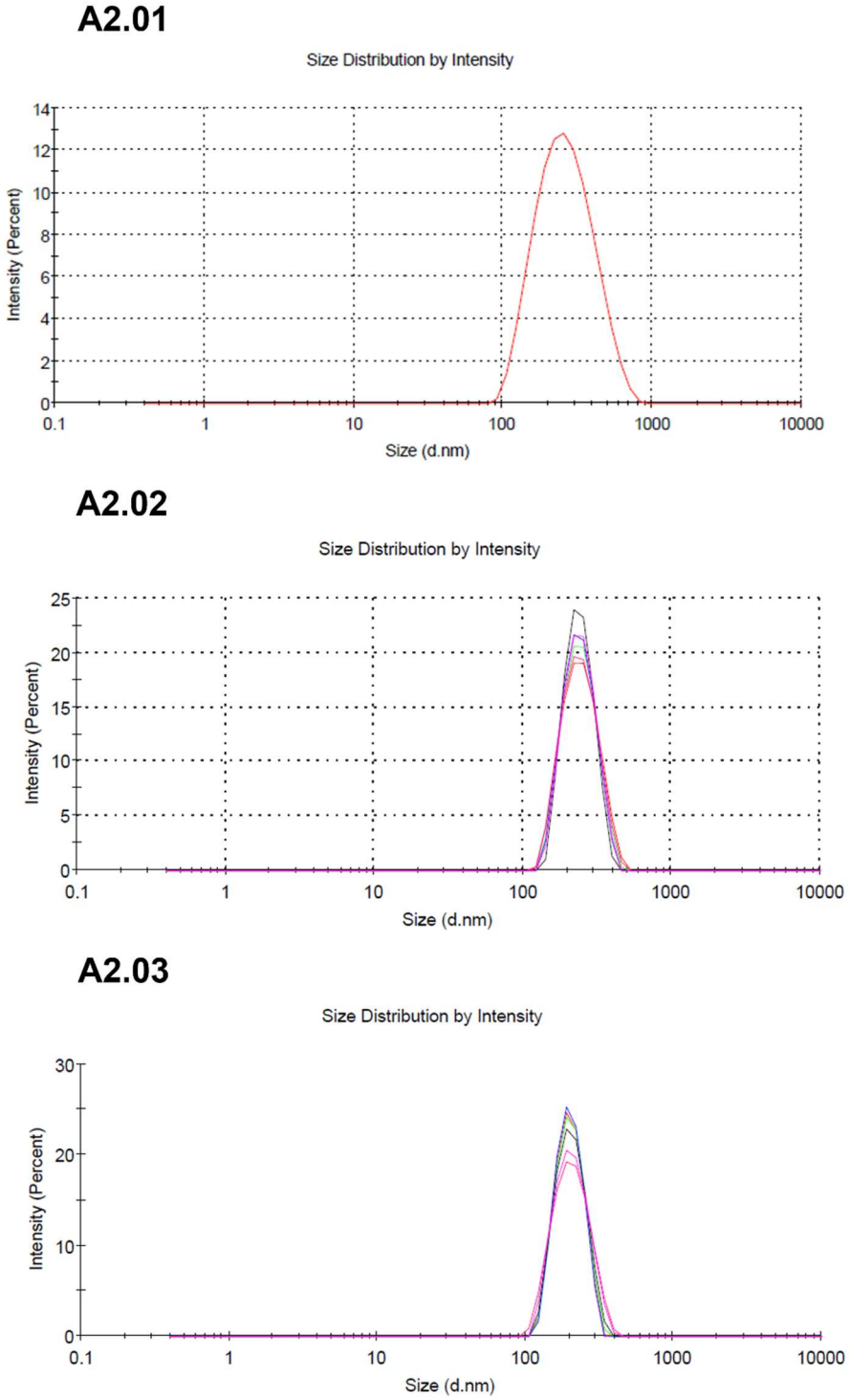

Figura A.7 - Caracterização das dispersões A2 (2ª Fase): distribuição do tamanho de partícula para os testes de otimização A2.01, A2.02 e A2.03.

Anexo III - O presente Anexo II contém os gráficos de caracterização de tamanho de partícula obtidos para as produções de otimização da dispersão B2.

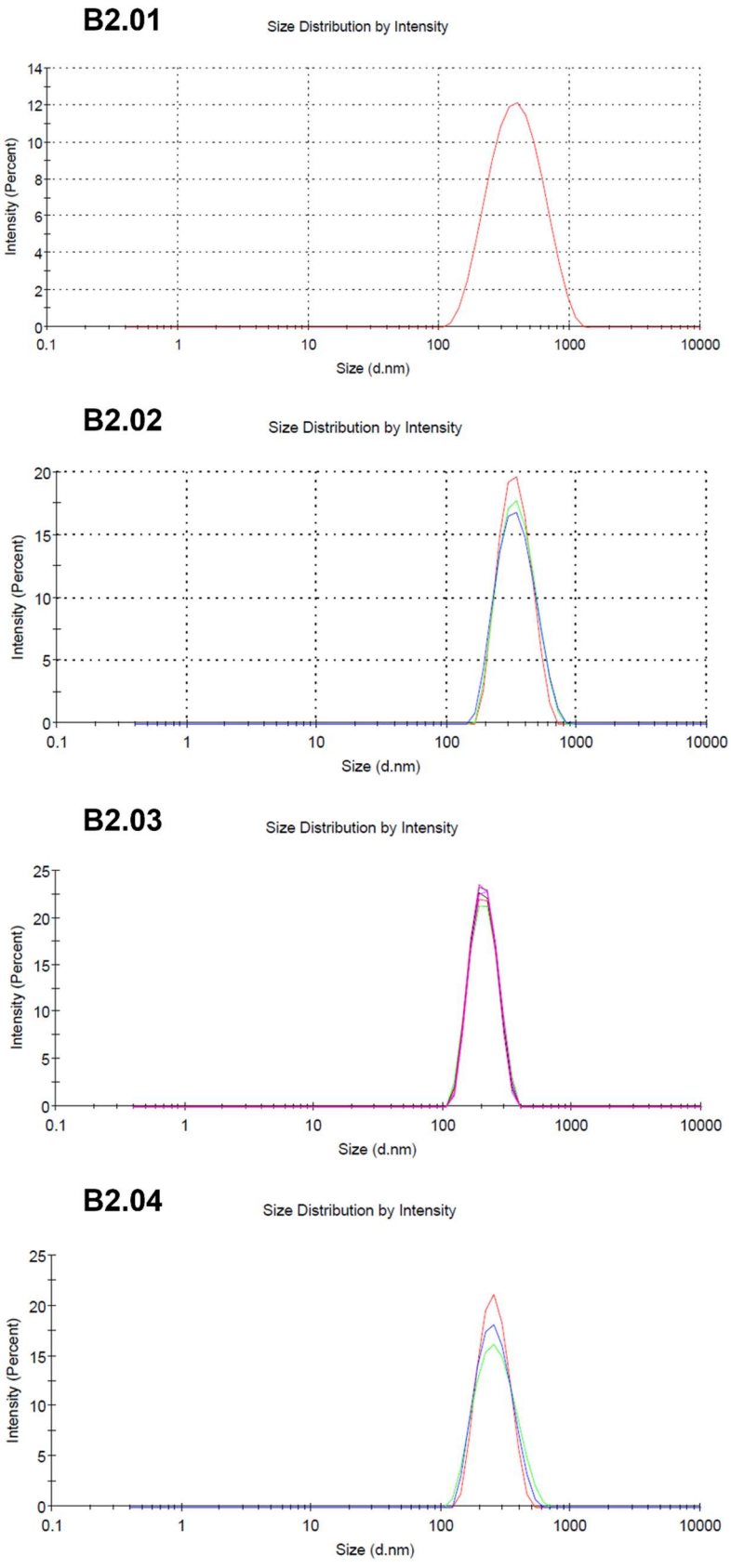

Figura A.8 - Caracterização das dispersões B2 (2ª Fase): distribuição do tamanho de partícula para os testes de otimização B2.01, B2.02, B2.03 e B2.04.