

**Produção, caracterização e formulação de tinta para
impressão a partir de óleo de soja residual**

MATEUS DE AGUIAR MONTENEGRO

2016

MATEUS DE AGUIAR MONTENEGRO

**Produção, caracterização e formulação de tinta para impressão a
partir de óleo de soja residual**

Trabalho de Conclusão de curso apresentada à
Universidade de Brasília, como parte das
exigências do programa de graduação em
Química Tecnológica, para obtenção do título
de Bacharel.

Orientador (a): Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani
Suarez

BRASÍLIA

DISTRITO FEDERAL - BRASIL

2016

*“No fim tudo dá certo, e se
não deu certo é porque ainda não
chegou ao fim.”.*

Fernando Sabino.

AGRACEDIMENTOS

Agradeço a minha família pela vida, pela criação benevolente e justa, pelo apoio dado durante o curso, pelo amor mais puro do mundo e que me foi dado como direito de nascença sem cobrar nada e (mesmo com eventuais atritos) pela felicidade de um lar amoroso e tranquilo.

Agradeço a todos os amigos que fiz durante o curso em meio a disciplinas e trabalhos pelos momentos inesquecíveis, de um jeito ou de outro, que vivi na universidade.

Agradeço a minha namorada, Ingrid, pelo carinho dado durante este projeto.

E agradeço principalmente ao Laboratório de Materiais e Combustíveis por ser um espaço onde pude crescer; pelos conhecimentos mais úteis que aprendi na graduação; e pelos amigos que tive o prazer de conviver: Jeffão, Marcelão, Baby, Franc, Lincoln, David, Sara, Miyagui, Peru, Romulo, Carol, Gleicio, Anderson, Eduardo, Yuri, Marina, Bia e todos que fizeram parte do LMC nesses anos. Gostaria de agradecer, principalmente, as amigadas do Guilherme e do meu orientador, Paulo, que nesses anos demonstraram uma paciência inesgotável com meus erros e enrolações, uma presença de espírito impar com todas as piadas ruins feitas e me ajudaram tanto que não dá para agradecer à altura.

ÍNDICE GERAL

LISTA DE TABELAS	VII
LISTA DE FIGURAS	VIII
SIMBOLOGIA E NOMECLATURA	X
RESUMO	XI
ABSTRACT	XII
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1. Objetivos específicos	3
2.2. Objetivos gerais	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. Óleos e gorduras	4
3.2. Processos térmicos aplicados a óleos.....	5
3.3. Óleo residual	6
3.4. Biopolímeros.....	6
3.5. Tintas.....	7
3.5.1 Composição das tintas	8
3.5.1.1 Resinas	8
3.5.1.2 Pigmento	8
3.5.1.3 Solventes.....	9
3.5.1.4 Aditivos.....	10
3.6. Processo de impressão offset	10
3.6.1 Tintas para impressão offset.....	12
4. METODOLOGIA.....	13
4.1. Materiais e Reagentes	13
4.2. Caracterização do óleo residual	13

4.3. Reação térmica para obtenção de biopolímero original.....	13
4.4. Caracterização do biopolímero obtido	14
4.5. Tratamento do biopolímero obtido	14
4.6. Análises do BM.....	15
4.7. Confeção das tintas	15
4.8. Caracterização das tintas.....	16
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	17
5.1. Caracterização do óleo residual	17
5.2. Caracterização do biopolímero primário	17
5.3. Caracterização do veículo	18
5.4. Obtenção da tinta	22
5.5. Outras possíveis aplicações	25
6. CONCLUSÃO	27
7.REFERÊNCIAS.....	28

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados comparativos entre óleo de soja residual e refinado	17
Tabela 2 -Comparação entre os índices de acidez e de iodo entre o biopolímero e o óleo refinado	18
Tabela 3 - Formulação da tinta enviada para São Paulo	22

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Representação esquemática de mono, di e triacilglicerídeos.	4
Figura 2 - Estruturas de ácidos graxos comuns em OGs.	5
Figura 3 - Processos térmicos possíveis para óleos e gorduras	5
Figura 4 - Modelo estrutural de uma lâmina grafitica	11
Figura 5 - Micrografia da superfície de uma chapa, mostrando regiões hidrofílicas (irregulares) e hidrofóbicas (lisas)	13
Figura 6 - sistema de impressão <i>offset</i>	13
Figura 7 - Montagem do sistema reacional usado na obtenção do biopolímero original	16
Figura 8 - Comparação entre os espectros de infravermelho do biopolímero e do óleo de soja.	18
Figura 9 - Comparação entre as curvas de TG do biopolímero original e do BM.	21
Figura 10 - comparação entre os espectros de infravermelho do biopolímero original e do BM	21
Figura 11 - Viscosidade em função da fração de SCH no veículo.....	22
Figura 12 - Biomateriais (com diferentes frações SCH/BM) espalhados em uma superfície esmaltada.....	23

Figura 13 -Veículo retido no rolo de tinta.....	23
Figura 14 -superfície do rolo usado para espalhar a tinta.....	25
Figura 15 -Comparação entre o filme formado pela tinta produzida (A) e o filme formado pela tinta comercial (B).....	25
Figura 16 -Impressões da logo do laboratório de materiais e combustíveis usando a tinta produzida no laboratório (A) e comercial (B).....	26
Figura 17 -Etapas de confecção da gravura: (I) entalhe de uma prancha de mogno; (II) Uso de uma superfície plana para formar um filme de tinta na superfície de um rolo de borracha; (III) transferência da tinta do rolo de borracha para as partes em alto relevo da madeira ; (IV) Transferência da tinta para o papel por meio da aplicação de pressão na parte superior da folha; e (V) retirada da gravura finalizada.	27
Figura 18 -Obras confeccionadas com tinta à base de BM	28

SIMBOLOGIA E NOMECLATURA

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

AOCS – American Oil Chemists' Society

ASTM – American Society for Testing and Materials

ATR – *Attenuated total reflectance*

BM – Biomaterial

BO–Biopolímero original

CAESB– Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal

IUPAC- União Internacional de Química Pura e Aplicada

ONU - Organização das Nações Unidas

SABESP- Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

SCH- Solução comercial de hipoclorito de sódio

TG – Termogravimetria

RESUMO

MONTENEGRO, Mateus de Aguiar. **Produção, caracterização e formulação de tinta para impressão a partir de óleo de soja residual.** Universidade de Brasília, dezembro de 2016. Orientador: Paulo Anselmo Ziani Suarez.

Neste trabalho, uma blenda de óleo de soja refinado e óleo residual de fritura oriundo de residências no distrito federal foi submetido à altas temperaturas em atmosfera inerte, de modo a gerar um material de alta viscosidade constituído de macromoléculas geradas devido a junção de cadeias carbônicas presentes nos óleos. Este biomaterial é tratado com solução comercial de hipoclorito de sódio (SCH), gerando um produto de maior viscosidade e coloração branca. Este novo material foi caracterizado e foi realizado um estudo para analisar qual seria a quantidade ideal da SCH à usada no tratamento. O biomaterial modificado, então, foi utilizado como veículo na confecção de uma tinta voltada ao processo de impressão *offset*. A tinta gerada apresenta viscosidade adequada e é capaz de imprimir uma imagem quando espalhada na superfície de um tipo móvel, entretanto a tinta apresentou dificuldades para formar um filme de superfície regular quando espalhada, causando alguns problemas na imagem final.

Palavras-chave: óleo residual, tintas, biomateriais.

ABSTRACT

, characterization and formulation of impression, based upon residual soybean oil.
University of Brasilia, December 2016. Advisor: Paulo Anselmo Ziani Suarez..

In the present work, a mixture of refined soybean oil and waste frying oil collected in residences in Brasília was heated at high temperatures under inert atmosphere in order to produce a high viscosity biomaterials composed mainly by macromolecules formed due to the junction of carbon chains present in the oil. The biomaterial was modified by the addition of bleach and the resulting product has enhanced viscosity and white color. This new material was characterized and studied to figure out the ideal amount of bleach to be used. The modified biomaterial was used as a binder in the formulation of a printing ink intended to be used in the offset printing process. The ink displayed a viscosity suitable for the process and was successfully used to print an image using a type. However, there were problems regarding the capacity of the ink to form thin, regular, films on a generic surface, which lead to some problems on the final printed image.

.Key words: Vegetable oil, Inks, biomaterial

1. INTRODUÇÃO

No começo do milênio, líderes mundiais decidiram que um dos valores fundamentais para as relações internacionais no século XXI deveria ser “o respeito pela natureza”. A declaração do milênio da Organização das Nações Unidas (ONU)¹ já faz clara menção ao desenvolvimento sustentável, mas sem estabelecer um curso de ação sobre o tema. O relatório de 2005, “*In larger freedom*”², já é mais concreto e estipula objetivos a serem cumpridos até 2015. Uma das 8 metas para o desenvolvimento no milênio é “garantir a sustentabilidade ambiental”. Entretanto, esta meta ainda engloba objetivos de cunho social, como a melhora da qualidade de vidas em favelas e a diminuição pela metade das pessoas sem acesso à água potável. Em 2015 acabou o prazo das metas estipuladas em 2005 e uma nova reunião foi feita. As antes 8 abrangentes metas, foram aprimoradas em 17 metas específicas para o desenvolvimento sustentável. Entre estas, as metas de número 6 e 12, “Assegurar a disponibilidade e gestão sustentável da água e saneamento para todos” e “Assegurar padrões de produção e de consumo sustentáveis”³ mostram a atualidade e importância do presente trabalho, pois o mesmo visa utilizar um resíduo para a confecção de um novo produto, em concordância com a meta de número 12, e proteger os corpos aquáticos e plantas de tratamento de água, auxiliando na meta de número 6.

Os óleos e gorduras são parte cotidiano. Seja como alimento: na gordura presente em carnes, no azeite ou nas gorduras presentes em castanhas e etc.; como componentes de cosméticos e até como base para combustíveis. No ano de 2015 foram produzidos 8 milhões de toneladas de óleo de soja, das quais 6,5 milhões foram destinadas ao consumo nacional⁴. De acordo com a Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP), no mínimo, metade do óleo utilizado para uso doméstico é descartado⁵. Este óleo deveria ser tratado como um resíduo sólido⁶, porém é usualmente descartado pelo ralo da pia. O descarte irregular gera graves problemas econômicos, pois causa o entupimento de canos e encarece o tratamento de esgoto, e problemas ambientais ainda mais graves, devido à contaminação de corpos de água. No Brasil, existem iniciativas pontuais para o tratamento, como o projeto biguá da Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal (CAESB) e os projetos da SABESP, porém estas iniciativas não conseguem produzir o apelo necessário para resolver o problema. Um dos obstáculos enfrentados por estes programas é a inexistência de uma cadeia de coleta do óleo residual, pois tal cadeia implicaria em elevados custos e os produtos que,

comumente, são confeccionados com o óleo usado (sabão, massa de vidraceiro e biodiesel) possuem baixo valor agregado e não conseguiriam viabilizar uma cadeia coletora de óleo residual.

Uma das saídas para este impasse é a confecção de produtos de alto valor agregado a partir do óleo coletado, capazes de viabilizar uma cadeia coletora de óleo de fritura residual. Uma das alternativas possíveis é a produção de tintas a partir de óleo de fritura residual que possuem alto valor agregado⁷.

2. Objetivos

2.1 Objetivos gerais

Desenvolver uma tinta de impressão offset a partir de óleo de fritura residual.

2.2 Objetivos específicos

- Obter um biomaterial a partir de óleo vegetal
- Modificar o biomaterial obtido para melhorar sua viscosidade.
- Testar diferentes formulações de tinta, de forma a obter um produto com possibilidade de uso na indústria.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Óleos e gorduras

Óleos e gorduras (OGs) são misturas formadas, majoritariamente, por ácidos graxos, que podem estar em sua forma livre ou esterificado com glicerol formando acilglicerídios (**Figura 1**). OGs brutos ainda contém diversos compostos, como: carotenos, aldeídos, cetonas, terpenos e etc. Estes compostos, entretanto, podem conferir gosto, cor e aroma indesejado, por isto os mesmos são retirados durante o processo de refino.

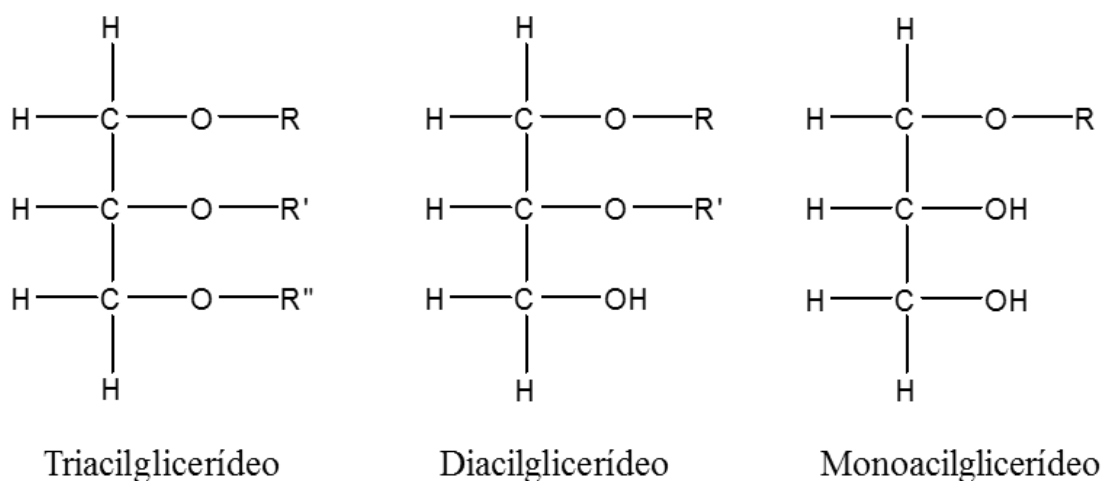


Figura 1- Representação esquemática de mono, di e triacilglicerídeos.

Após o refino, restam, quase que exclusivamente, triacilglicerídeos. As propriedades do óleo ou gordura dependem do perfil de ácidos graxos que o formam. A própria separação entre óleo, líquido a temperatura ambiente, e gordura, sólida à temperatura ambiente, está atrelada à estrutura dos ácidos graxos presentes, mais especificamente à quantidade de insaturações presentes. Embora possam haver variações, os ácidos graxos tendem a possuir de 12 a 24 carbonos em números pares e até quatro ligações duplas. Estas ligações são, usualmente, separadas por uma metila e quase sempre em conformação *cis* (Z)^{8,9}. Os principais ácidos graxos encontrados na natureza (**Figura 2**) não possuem grupos funcionais¹⁰ e se diferem pela quantidade de carbonos e número de insaturações..

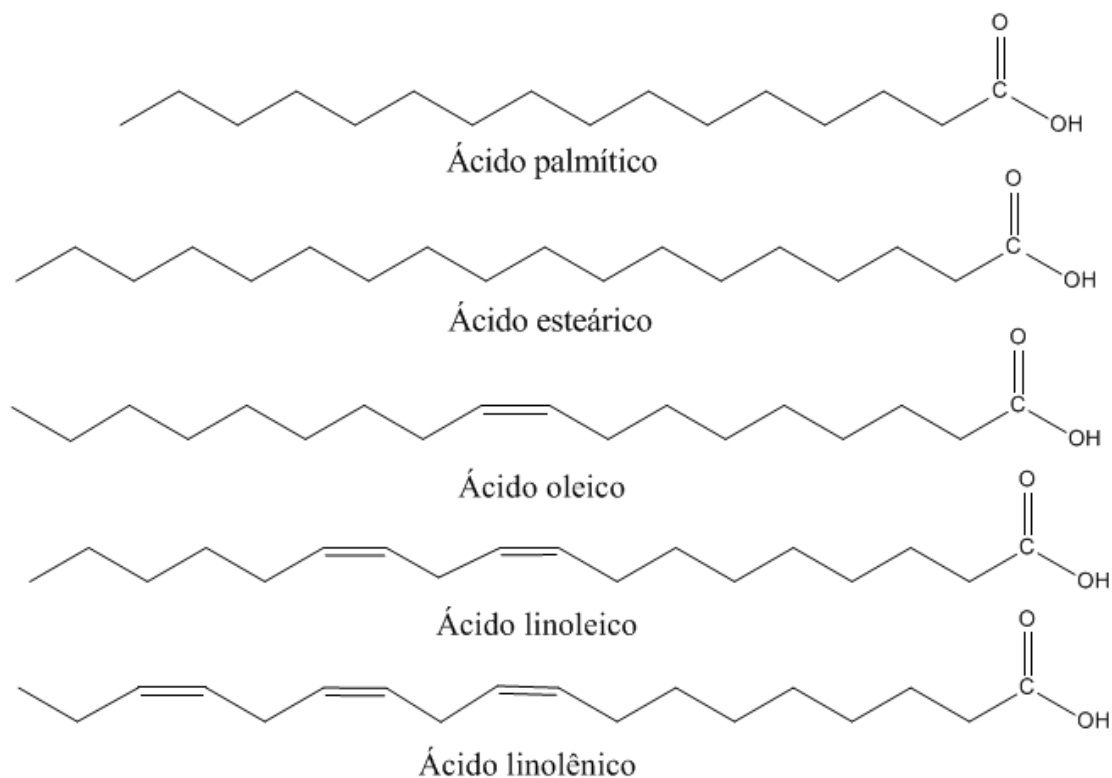


Figura 2 -Estruturas de ácidos graxos comuns em OGs.

3.2.Processos térmicos aplicados a óleos vegetais

Dentre as inúmeras aplicações dos óleos vegetais, talvez, a mais cotidiana seja seu uso na fritura de alimentos. Durante este processo ocorrem transferências de calor e de massa entre o óleo e o alimento¹⁰. Um dos fenômenos de transferência de massa envolvidos no processo de fritura é o de transferência de água do alimento para o óleo. A água transferida provoca reações de hidrólise do óleo, gerando diacilglicerídeos, monoacilglicerídeos, ácidos graxos livres e glicerol. Outro agente responsável pela degradação do óleo no processo de fritura é o oxigênio presente no ar, este promove a oxidação do óleo. A temperatura do processo de fritura, não mais que 180 °C segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA)¹¹, já possibilita a abstração de hidrogênios, levando a formação de radicais, que por sua vez, ao reagirem com o oxigênio do ar, formam peróxidos muito reativos, causando a degradação do óleo. Os radicais formados pela oxidação também podem causar a polimerização do óleo¹². Ao conjunto dos três processos citados dá-se o nome de estresse térmico, e é o responsável por transformar o óleo refinado em óleo residual.

Além do processo de fritura, existem outros processos de interesse para óleos vegetais em alta temperatura, como a polimerização térmica, pirólise e outros. Os processos de polimerização térmica se dão, em geral, em temperaturas próximas a 300 °C sob atmosfera inerte, em que nesta temperatura são favorecidas reações radicalares e de Diels Alder, que promovem a junção de cadeias e o aumento do peso molecular dos compostos. Temperaturas mais elevadas, por volta de 350 °C, irão favorecer processos de pirólise, pois nesta temperatura as moléculas já possuem energia suficiente para quebrar ligações C-C, fazendo com que a massa molar dos compostos diminua. Todas essas reações tendem a ocorrer concomitantemente, sendo priorizada uma, em detrimento das outras, pelas condições reacionais. Um resumo destas reações é representado pela **Figura 3**

3.3. Óleo residual

Após a exposição do óleo ao estresse térmico, as mudanças deste óleo inviabilizam a continuidade de seu uso para fins alimentícios. Este óleo, então, passa a ser um resíduo problemático, pois é de difícil e onerosa coleta e tende a gerar produtos de baixo valor agregado quando reciclado. Isto explica os baixos índices de reciclagem. Segundo a SABESP, apesar de mais de 1,2 bilhões de litros de óleo destinado ao consumo alimentício serem descartados anualmente, apenas 2,5 a 3,5% deste óleo é reciclado¹³. As principais mudanças causadas em decorrência da exposição do óleo ao estresse térmico são o aumento de: sua acidez, seu teor de compostos polares, seu teor de gorduras *trans* e a perda de qualidade em suas propriedades organolépticas. O fato dos ambientes de fritura serem radicalmente diferentes de uma residência para outra, de um estabelecimento para outro, etc., configura outro problema para o tratamento deste resíduo: A variação de composição é muito grande dependendo da origem do OGR. Para mitigar o efeito destas variações, é adequado que se utilize um processo que seja consistente mesmo com variações em sua matéria prima e, se possível, uma blenda de óleo residual e refinado, de modo a diminuir as variações de matéria prima.

3.4. Biopolímeros

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), polímeros são substâncias compostas por macromoléculas¹⁴. Biopolímeros são polímeros derivados de fontes naturais e tem a vantagem de não depender de combustíveis fósseis, serem ambientalmente mais corretos e não serem influenciados pelas tensões socioeconômicas atreladas a regiões produtoras de petróleo. Todas estas vantagens fazem com que os estudos e aplicações de biopolímeros estejam em rápida expansão. Na década entre 2000 e 2010, o número de citações à publicações passou de menos de 250 para mais de 3000¹⁶.

Quatro principais frentes vem sendo trabalhadas em biopolímeros: a obtenção de monômeros, já conhecidos e utilizados na indústria petroquímica, por monômeros idênticos obtidos de fontes renováveis; a síntese de novos polímeros similares à polímeros já usados; a obtenção de monômeros e polímeros inéditos de fontes renováveis; e o aprimoramento de polímeros naturais para aumentar suas possibilidades de uso e melhorar suas propriedades¹⁷. Mesmo com todas as vantagens, os biopolímeros ainda correspondem a apenas 1% do mercado de polímeros. Espera-se que com os incentivos governamentais à produtos ambientalmente corretos, com o aumento inevitável do preço do petróleo e com os avanços feitos no campo e na indústria, esta proporção cresça nos próximos anos¹⁶.

Na indústria de tintas os biopolímeros e óleos vegetais, em especial os secativos, possuem destaque por terem sido a base das principais resinas entre a idade média e a primeira metade do século XX. O avanço da indústria petroquímica proporcionou o uso de resinas sintéticas para substituir o uso de óleos vegetais. No final do século XX, no entanto, inicia-se uma tendência de migração do uso de recursos fósseis por recursos renováveis, fazendo com que os óleos vegetais e os biopolímeros obtidos destes assumam uma posição de destaque novamente. Atualmente, os principais jornais americanos utilizam tintas à base de óleos vegetais¹⁸.

3.5.Tintas

O uso de tintas remonta ao período pré-histórico, pinturas rupestres que datam de dezenas de milhares de anos atrás podem ser encontradas em diferentes partes do globo. Mesmo com as inúmeras mudanças de ordem técnica que ocorreram na composição produção das tintas, suas principais finalidades continuam as mesmas: revestir uma superfície por razões estéticas ou funcionais.

Assim como existem diferentes substratos, aplicações e finalidades para uma tinta, existem diversos tipos de tintas, com as mais variadas propriedades e composições. Existem tintas que devem ser solúveis em água para facilitar sua remoção, ao passo que existem tintas que devem ser hidrofóbicas. Existem tintas de impressão altamente viscosas e existem tintas artísticas com viscosidade similar a da água, esta lista poderia se estender quase que indefinidamente. Apesar das finalidades e propriedades diferentes, todas as tintas possuem alguns elementos comuns.

3.5.1. Composição das tintas

Tintas usualmente podem ser divididas em quatro componentes básicos: resina (ou veículo), pigmentos, solventes e aditivos.¹⁹

3.5.1.1 Resina

A resina é a parte mais importante da tinta, pois é o componente que irá aglomerar os demais componentes da tinta. A resina também será o componente usado para gerar a película de tinta sobre o substrato e irá ter um enorme impacto nas características físico-químicas da tinta. Sendo assim os tipos de tinta são comumente denominados com base em suas resinas, sendo comum utilizar termos como “tinta acrílica” ou “tinta à óleo”. Podem ser citados como tipos comuns de resinas as resinas: acrílicas, poliuretânicas, epoxídicas, amínicas, fenólicas e alquídicas. Entretanto, virtualmente, qualquer polímero pode ser usado como base para resina¹⁹

3.5.1.2. Pigmento

Os pigmentos são pequenas partículas sólidas, não solúveis na resina, que tem como função modificar as propriedades, visuais ou funcionais, da tinta podendo alterar sua cor, opacidade, etc. Os pigmentos podem ser inorgânicos ou orgânicos.

Dentre os pigmentos inorgânicos, destacam-se os óxidos de metais de transição, podendo ser citados:

- Dióxido de titânio- Pigmento para cor branca.
- Óxidos de ferro- Pigmentos vermelhos e amarelos.
- Óxido de cromo- Pigmento verde.
- Sulfetos de cádmio- Pigmentos que vão do amarelo ao marrom.

Os pigmentos orgânicos se caracterizam por serem compostos orgânicos com a presença de grupos cromóforos.

Outra classe de pigmentos são os negros de fumo. Estes pigmentos são obtidos a partir da oxidação controlada de hidrocarbonetos e possuem a maior capacidade de absorção de luz no espectro visível, tendo aplicações para escurecer tintas ou obter a cor preta. Os negros de fumo são aglomerados de partículas coloidais de carbono. Estas partículas são formadas por lâminas gráficas de carbono, onde este se organiza em anéis de seis membros em uma estrutura laminar semelhante à do grafite (**Figura 4**), o diâmetro destas partículas pode variar de 5 nm até 500 nm, de acordo com o método de obtenção.

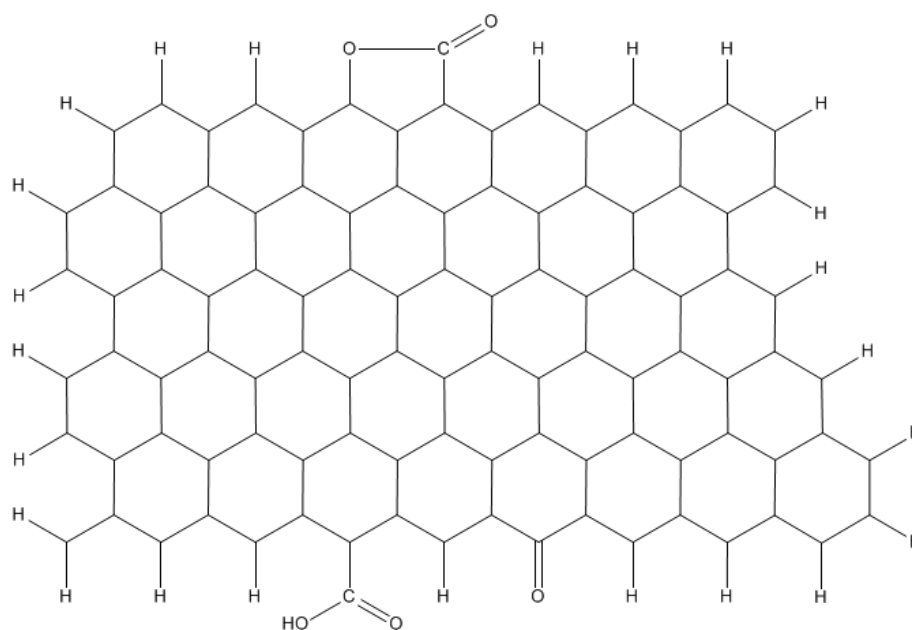


Figura 4-Modelo estrutural de uma lâmina gráfica

Independentemente do tipo de pigmentos é desejável que sejam baratos, estáveis, não tóxicos e eficientes.

Os sólidos insolúveis e finos que não tem como objetivo principal mudar a cor da tinta são chamados de carga. A carga pode ter diversas funções, desde melhorar a resistência dos filmes formados, até possibilitar que determinadas pinturas sejam invisíveis ao radar.¹⁹

3.5.1.3.Solventes

Solventes, como indicado pelo nome, tem como função solubilizar a resina e outros componentes. Os solventes podem ter grande impacto na formação do filme, nas propriedades reológicas da tinta e na aparência final da tinta.¹⁹

3.5.1.4 Aditivos

Todos os componentes apresentados até agora exercem influencia sobre mais de um fator. Podemos imaginar um pigmento que, além da coloração, influencia a viscosidade. Uma resina que provém o acabamento desejado, porém não é adequada para as condições de uso da tinta e vários outros exemplos. Para fazer o ajuste fino das propriedades, usam-se os aditivos.

Os aditivos podem ser divididos em quatro grupos:

- Aditivos de cinética: Influenciam a cinética das reações que ocorrem no veículo, podendo favorecer seu endurecimento, impedir que se formem peles sobre a tinta, diminuir o tempo de cura para que a tinta seque mais rápido e etc.
- Aditivos de Reologia: Estes aditivos visam ajustar a viscosidade da tinta para assegurar sua fluidez quando necessária.
- Aditivos de processo: Estes aditivos têm como objetivo auxiliar o processo de produção da tinta, não necessariamente, mudando a aparência final do produto. Estes aditivos podem ter a função de impedir a aglutinação do pigmento, facilitar a dispersão do pigmento, impedir a formação de espuma durante a fabricação da tinta e etc.
- Aditivos de preservação: Tem como função aumentar o tempo de vida do produto, protegendo-o de degradação biológica, química ou física.¹⁹

3.6 Processo de impressão offset

O processo de impressão *offset* é a principal tecnologia de impressão. O princípio deste método de impressão é a confecção de uma chapa de impressão, usualmente de metal ou material polimérico. Esta chapa é tratada em sua superfície de modo a gerar regiões hidrofílicas e hidrofóbicas. No caso de chapas de alumínio, por exemplo, o tratamento mais comum é a

anodização seletiva das partes que não levam tinta, gerando uma camada hidrofílica de óxido de alumínio (**Figura 5**). A superfície da chapa também pode ser modificada por meio de uma cobertura polimérica, pelo uso de um jato de areia e etc.²⁰

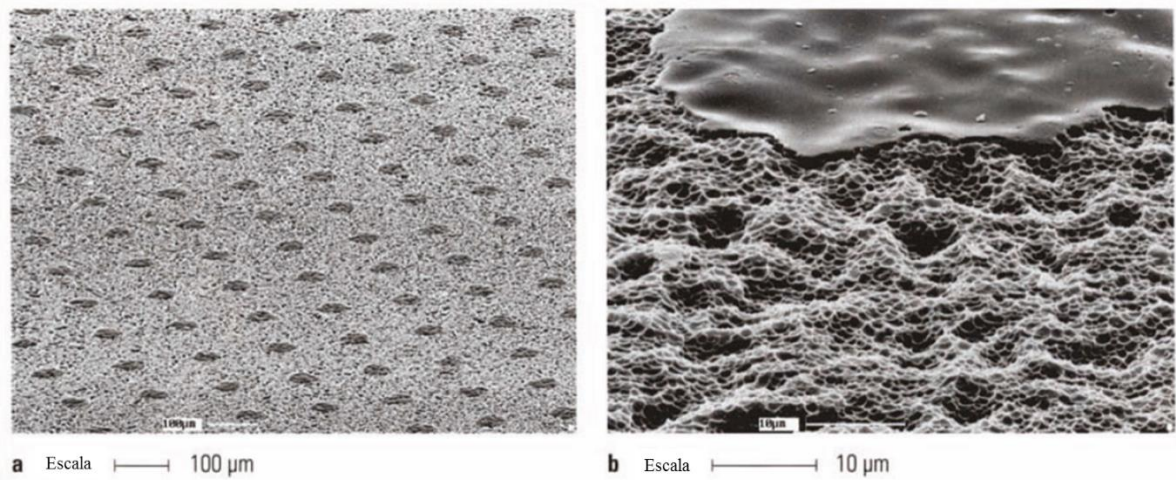


Figura 5 Micrografia da superfície de uma chapa, mostrando regiões hidrofílicas (irregulares) e hidrofóbicas (lisas)²⁰.

A chapa, com a superfície já tratada, é fixada ao sistema de impressão, este consiste de três rolos principais e duas unidades adjacentes (**Figura 6**)

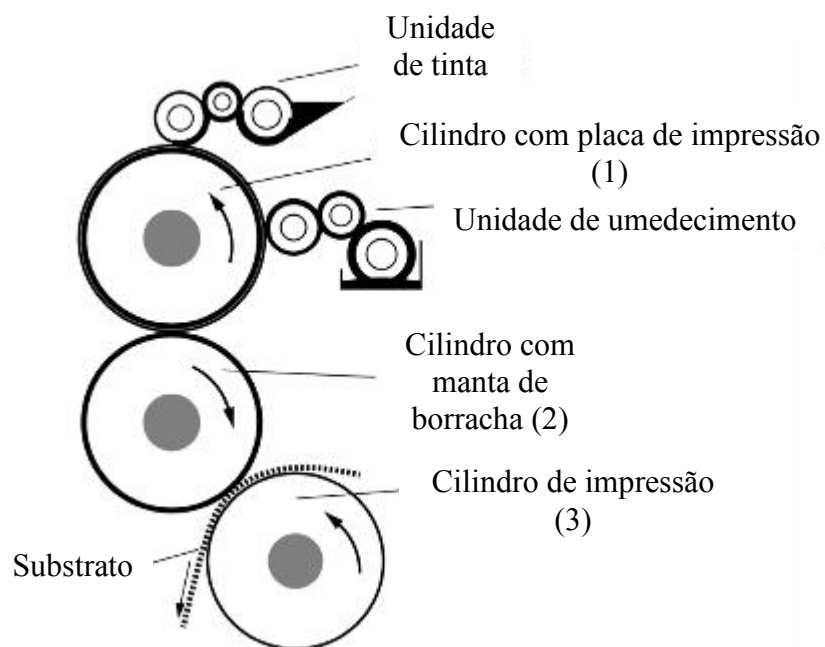


Figura 6 sistema de impressão *offset*²⁰.

A chapa de impressão fixada no cilindro 1 passa pela unidade de umedecimento, onde uma solução de água e álcool isopropílico é espalhada na superfície da chapa e fica retida nas regiões hidrofílicas. Ao passar pela unidade de tinta as o filme de água formado nas regiões hidrofílicas restringe a aderência da tinta apenas às regiões hidrofóbicas. A chapa de impressão então transfere a tinta para uma manta de borracha fixada no cilindro 2, esta manta age como um carimbo, servindo de intermediário para a transferência da tinta da chapa de impressão para o substrato²⁰.

3.6.1 Tintas para impressão *offset*

As tintas usadas no processo de impressão *offset* podem apresentar diversas composições, tendo os mais diversos veículos, pigmentos e aditivos. Entretanto, algumas características são imprescindíveis às tintas aplicadas nesta modalidade de impressão, são elas:

- Alta viscosidade: A tinta tem que se manter no rolo enquanto este gira e não pode escorrer para as ranhuras das regiões onde não deve haver tinta, para isso a tinta deve ter viscosidade entre 40000 cP e 100000 cP²⁰.
- Hidrofobicidade: A tinta deve ser hidrofóbica, pois não pode interagir com a solução aquosa presente nas regiões de não impressão.
- Secagem controlada: A tinta será aplicada em uma placa, depois em uma manta de borracha e finalmente no substrato, portanto ela não pode secar assim que for espalhada.

4. METODOLOGIA

4.1. Materiais e reagentes

Para este estudo foram usados óleo residual coletado em residências na região do Distrito Federal; óleo de soja refinado comercial; SCH comercial e carvão ativado P.A finamente macerado.

4.2. Caracterização do óleo residual

O óleo coletado foi analisado de forma a determinar a qualidade do mesmo antes das reações. Foram realizadas as análises de índice de acidez; Densidade e viscosidade.

O índice de acidez foi obtido através da titulação de 1 g de amostra dissolvida em uma solução de isopropanol:tolueno (1:1 v/v), usando uma solução metanólica de KOH de acordo com o método AOCS Cd3d63 da *American Oil Chemistry Society* (AOCS).

A densidade foi medida através de um densímetro manual da marca Anton Paar à 20 °C, segundo a norma NBR 7148, e a viscosidade foi medida usando um viscosímetro de Ubbelohde à temperatura constante de 40 °C, seguindo a norma D445 (ASTM, 1964) da *American Society for Testing and Materials*(ASTM).

4.3. Reação térmica para obtenção de biopolímero original

As reações foram conduzidas em escala de bancada. O sistema reacional consistia em um balão de vidro de 5 bocas; um agitador mecânico; uma manta de aquecimento; um termostato acoplado à manta; um termopar; uma válvula de gás; uma cabeça de destilação; um condensador e um frasco para recolher os voláteis formados na reação. O sistema completo pode ser visto na **Figura 7**. A reação aconteceu sob atmosfera de N₂ para evitar a oxidação dos produtos, mitigar o risco de combustão e ajudar na remoção dos voláteis formados. A temperatura de reação foi de 315 °C, a rotação do agitador foi mantida em 200 rpm, O fluxo de

N₂ foi mantido em 8 L/min e o tempo de reação foi de 6 h. Como material de partida da reação foram usados 650 g uma blenda (1:1 em massa) de óleo vegetal refinado e óleo residual.



Figura 7-Montagem do sistema reacional usado na obtenção do biopolímero original.

4.4. Caracterização do biopolímero obtido

O biopolímero original (BO) foi caracterizado por análises de índice de acidez, segundo a norma AOCS Cd3d63 citada na seção 4.2; e de espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (IV-TF) utilizando uma célula de ATR (*Attenuated Total Reflectance*) em um equipamento da marca Shimadzu, modelo: IR PRESTIGE-21. As duplas ligações presentes no biopolímero foram medidas aferidas por meio do índice de iodo, segundo a norma EN14111:2003, medido adicionando-se uma quantidade conhecida de reagente de Wijis e realizando a titulação de seu excedente com o auxílio de uma solução indicadora de amido.

4.5. Tratamento do biopolímero obtido

Ao BO obtido após a reação térmica, foi adicionado diferentes quantidades da SCH, de forma a obter frações de SCH/biomaterial de 0,43; 0,5; 0,6; 0,67 (m/m). Posteriormente, 10 g de BO foram colocados em diferentes frascos e nestes foi adicionado a quantidade de SCH

correspondente. As misturas foram agitadas com o uso de um bastão de vidro observadas após de 10 min, 2 h e 24 h de repouso, de forma a observar se ocorreria separação de fases e se formar-se-ia uma película na superfície do biomaterial (BM).

4.6. Análises do BM

A viscosidade do BM foi medida por meio de um viscosímetro da marca Brookfield, modelo RVF 100..

Foi usada uma placa de madeira esmaltada para simular a superfície de uma matriz de impressão com o intuito de testar a capacidade da tinta de espalhar e formar um filme. Para tal, foram preparadas blendas com frações SCH/biopolímero de 0,09; 0,17; 0,23; 0,33; 0,38; 0,41; 0,44; 0,5; 0,52; 0,55; 0,57; 0,58; 0,60; 0,62. E estas blendas foram espalhadas com o auxílio de uma espátula pela chapa.

O BM também foi analisado por espectroscopia de infravermelho, com as mesmas especificações de 4.4

O BM também foi submetido à uma análise termogravimétrica diferencial em um equipamento da marca Shimadzu, modelo TG-60. A temperatura variou de 25 a 600 °C, com uma rampa de 20 °C/min, e a atmosfera inerte foi mantida por um fluxo de N₂ de mL min⁻¹.

4.7. Confeção das tintas

As tintas foram confeccionadas de forma empírica, tentando mimetizar uma tinta comercial específica para impressão *offset*. Como veículo, foi usado o BM que apresentou maior viscosidade e conservou sua capacidade de ser espalhado em uma placa. Em seguida foi adicionado carvão ativado até obter-se uma coloração similar à da tinta comercial e por último, foram adicionados BO modificado e grafite com o intuito de ajustar a viscosidade da tinta. Toda a mistura foi feita usando um bastão de metal e agitação manual.

4.8 Caracterização das tintas

A tinta pronta foi mandada para uma gráfica em São Paulo para ser testada. Até o fechamento deste trabalho, a empresa não se manifestou sobre a qualidade da tinta. Foram realizados testes no próprio laboratório utilizando um tipo móvel contendo a logomarca do Laboratório de materiais e combustíveis. Foram testadas situações análogas ao processo *offset*, onde a tinta é espalhada em uma superfície e transferida para a superfície do tipo, e situações onde a tinta é colocada diretamente na superfície do tipo de impressão

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do óleo residual

A **Tabela 1** apresenta os valores de viscosidade, densidade e acidez do óleo utilizado e compara-os com o do óleo de soja refinado:

Tabela 1: Dados comparativos entre óleo de soja residual e refinado.

	Óleo residual	Óleo refinado 21,22
Acidez (mgKOH/g)	0,38	0,2
Densidade relativa 20 °C	0,919	0,919
Viscosidade (40 °C) cP	35,7	29,5

Como era de se esperar, o óleo de residual coletado apresenta valores de acidez e viscosidade acima dos valores aceitos para o óleo refinado. Isto é um reflexo da degradação causada pelo estresse térmico ao qual o óleo foi submetido. Considerando que a qualidade dos óleos residuais está sujeita à grandes variações¹² este trabalho se propõe a utilizar uma blenda de óleo residual e óleo de soja refinado como um meio minimizar as variações causadas pelas diferenças no óleo de fritura residual.

5.2. Caracterização do biopolímero primário

O biopolímero primário apresentou maior acidez e menor quantidade de duplas ligações que o material de partida, como pode ser observado na **Tabela 2**:

Tabela 2- Comparação entre os índices de acidez e de iodo entre o biopolímero e o óleo refinado

	Biopolímero	Óleo refinado ²¹
Acidez (mgKOH/g)	8,6	0,2
Índice de iodo (gI/100g)	90,7	124 - 140

Estes dados estão de acordo com a análise de espectroscopia de infravermelho (**Figura 8**). É possível observar uma diminuição de uma banda encontrada em 3008 cm^{-1} , associada à ligação C-H de alcenos, e o aparecimento de um ombro na região de 1710 , que pode ser associada à carbonila de ácidos carboxílicos.

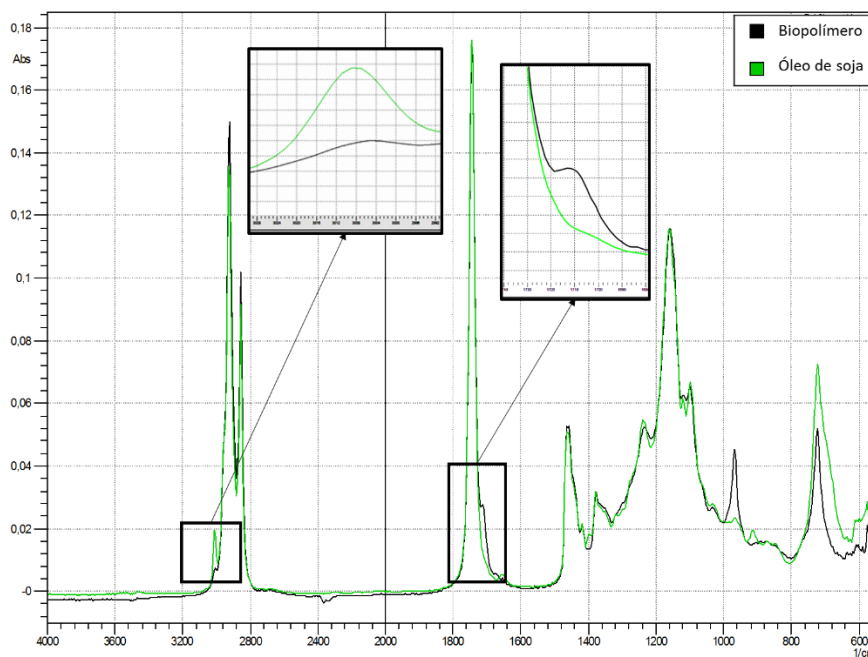


Figura 8- Comparação entre os espectros de infravermelho do biopolímero e do óleo de soja.

5.3. Caracterização do veículo

Durante o tratamento do biopolímero houve a incorporação da solução usada para tratá-lo. Isto pode ser visto pela comparação entre as curvas de TG do BO e do BM (**Figura 9**). É possível observar que existe uma perda pronunciada de massa no BM entre 80 e $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, o

que corrobora com a noção de que a água presente na SCH foi incorporada fisicamente à solução, e evapora quando aquecida além de seu ponto de ebulição.

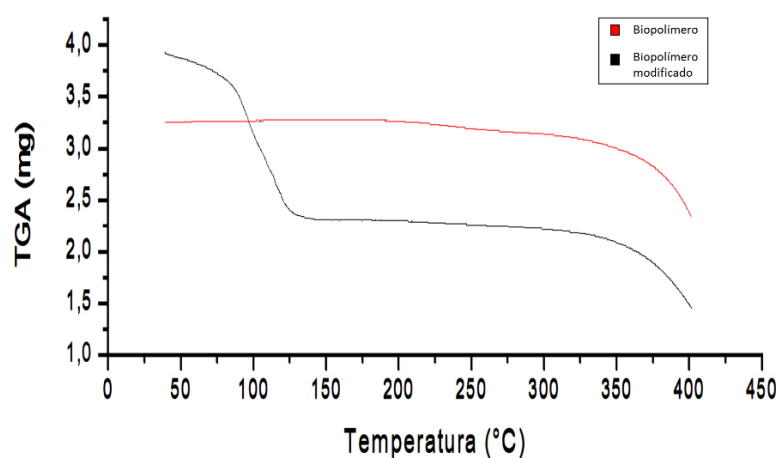


Figura 9 -Comparação entre as curvas de TG do biopolímero original e do BM.

A presença de água também é explícita na comparação entre os espectros de infravermelho do BO e do BM (**Figura 10**). É possível ver o aparecimento de uma banda em torno de 3500 cm^{-1} , relativa a hidroxila presente na água e a elevação geral do espectro em números de onda inferiores a 1000 cm^{-1} , indicando a presença de água. Uma banda aparece na região de 1560 cm^{-1} , esta banda pode estar associada com a formação de carboxilatos, pois está na região certa e espera-se que ela apareça, uma vez que uma solução básica está sendo adicionada a um material de índice de acidez elevado.

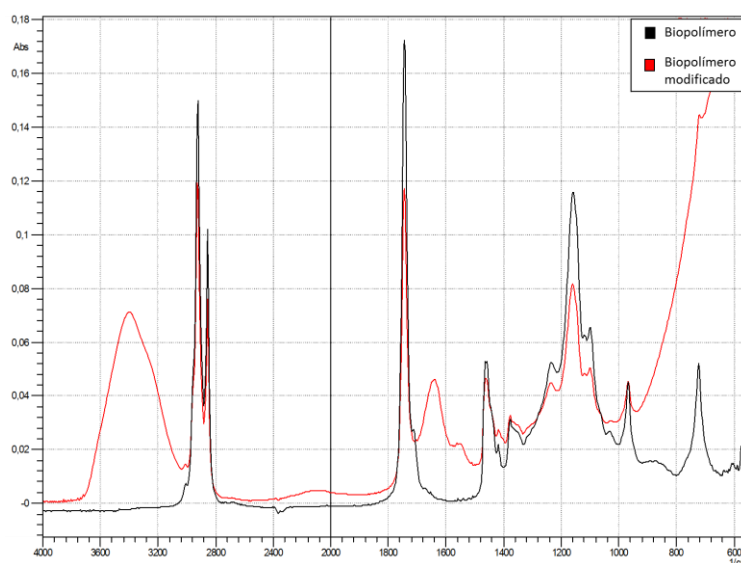


Figura 10- comparação entre os espectros de infravermelho do biopolímero original e do BM.

A viscosidade do veículo, aumentou de maneira dramática em frações de SCH no BM superiores à 0,55, como pode ser observado na **Figura 11**, e veículos com frações de SCH no BM superiores à 0,6 apresentam viscosidades superiores a 400000 cP e não foram listadas, pois estão acima da escala máxima do aparelho. Isto mostra que o veículo é capaz de alcançar a viscosidade necessária para ser usado no processo *offset*, como citado na seção 3.6.1. e representado pelas duas linhas vermelhas na **Figura 11**.

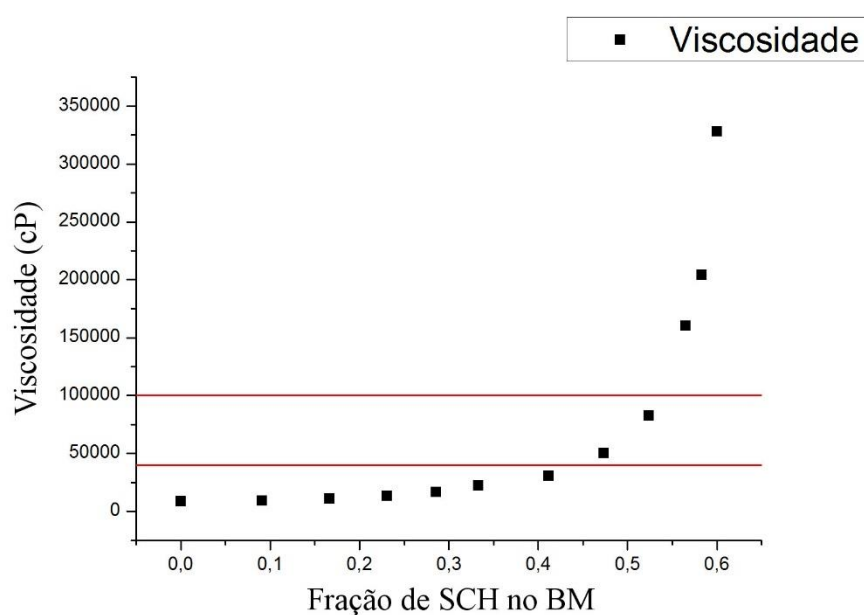


Figura 11 Viscosidade em função da fração de SCH no veículo

Estes dados revelam que o ideal, para o uso no processo *offset*, é o uso de frações de SCH no BM de 0,45 à 0,55 é ideal para a confecção do veículo. O aumento da viscosidade foi ocasionado, provavelmente, pela formação de carboxilatos oriundos da neutralização dos ácidos graxos presentes no polímero. Estes carboxilatos aumentam a viscosidade por criarem regiões onde é possível a existência de pequenas porções de água e por terem interações iônicas com o sódio presente na SCH.

Outra propriedade do veículo testada foi a de formar um filme quando espalhado em uma superfície. A **Figura 12** mostra a variação na capacidade de ser espalhado em relação ao aumento do teor de SCH:

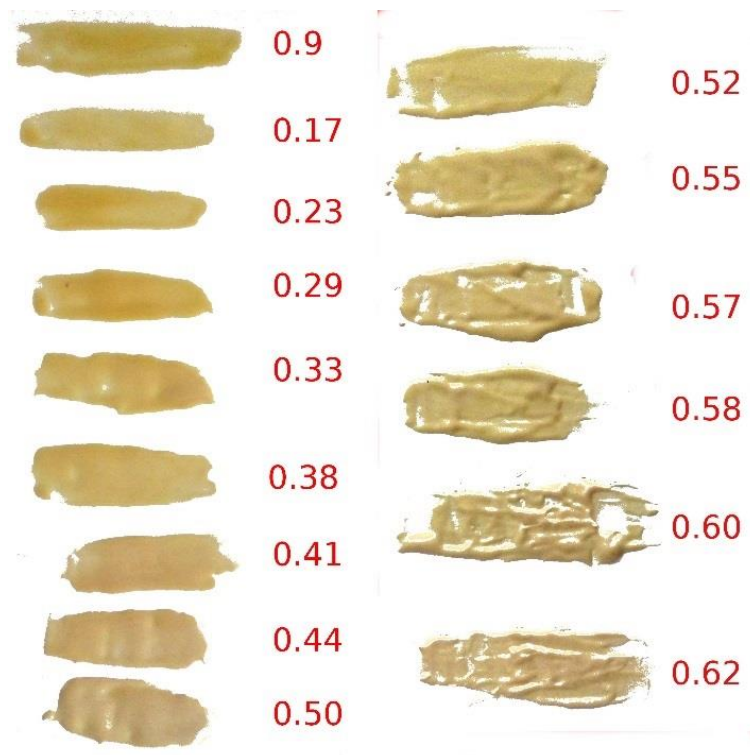


Figura 12-Biomateriais (com diferentes frações SCH/BM) espalhados em uma superfície esmaltada.

Como observa-se na Figura 12, a capacidade de espalhamento começa a ser prejudicada a partir frações de SCH no BM de 0,5. O próprio uso de uma espátula foi uma adaptação devido à impossibilidade de se usar o rolo de tinta para espalhar veículos com teores muito altos (frações acima de 0,57), pois a tinta se adere em sua superfície e não é transferida, como pode se ver na **Figura 13**:



Figura 13-Veículo retido no rolo de tinta.

5.4. Obtenção da tinta

A primeira etapa de obtenção da tinta foi a confecção do veículo. Primeiramente, adicionou-se 1200 g da SCH a um béquer com 600 g de BO, de forma a obter o BM com maior fração de SCH/biomaterial possível. Após 2 h, uma pequena parte da SCH que não foi absorvida foi descartada. Em seguida adicionou-se 180 g, aproximadamente 10% da massa de veículo, de pigmento. A tinta então adquiriu um aspecto pastoso e similar à argamassa. Para corrigir o problema de viscosidade da tinta e aproximá-la da tinta comercial, foi usado BO. 10 g de tinta foram colocados em um recipiente e foi adicionado o BM, em porções de 0,1 g, até que se obteve a consistência adequada ao adicionar 1,8 g de BO para cada 10 g de tinta. Adicionou-se mais 300 g de BO ao resto da tinta, por último foram adicionados 10 g de grafite, para melhorar a consistência da tinta. A formulação final da tinta está descrita na Tabela 3

Tabela 3 Formulação da tinta enviada para São Paulo.

Formulação final da tinta	
Componente:	Massa (g)
BM	1660
Pigmento	180
BO	300
Grafite	10

Usando a massa de SCH descartada, é possível calcular a fração de SCH no veículo da tinta mandada para análise, obtendo uma razão de 0,54. Esta razão encontra-se no intervalo mencionado na Figura 8 e é inferior a razão que impossibilita o espalhamento da tinta em um filme.

Após enviar a amostra para análise, mais testes foram feitos para otimizar a obtenção e formulação da tinta. A primeira modificação feita ao processo de obtenção da tinta foi a de misturar o pigmento antes da modificação do BO, pois a viscosidade mais baixa do BO não modificado facilita a difusão do pigmento pelo meio.

Outro aspecto investigado foi o da superfície gerada ao espalhar a tinta. Com o aumento da viscosidade, também ocorreu um aumento na coesão da tinta, fazendo com que as forças de coesão se superam as forças de adesão à placa como pode-se observar na **Figura 14**, onde é possível ver a formação de pequenos montinhos de tinta na superfície do rolo usado para espalhá-la.



Figura 14- Superfície do rolo usado para espalhar a tinta.

O filme formado pela tinta na placa também apresentou superfície irregular (**Figura 15, A**) enquanto a tinta comercial apresenta um filme mais uniforme e liso (**Figura 15, B**).

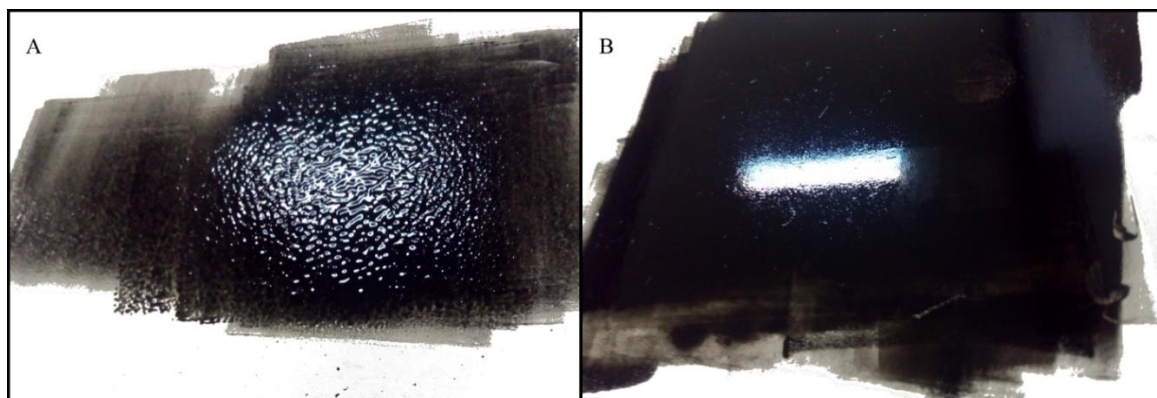


Figura 15- Comparação entre o filme formado pela tinta produzida (A) e o filme formado pela tinta comercial (B).

Quando comparadas as impressões geradas pelas tintas (**Figura 16**) observa-se que a tinta produzida no LMC é capaz de imprimir a imagem no papel de forma adequada.

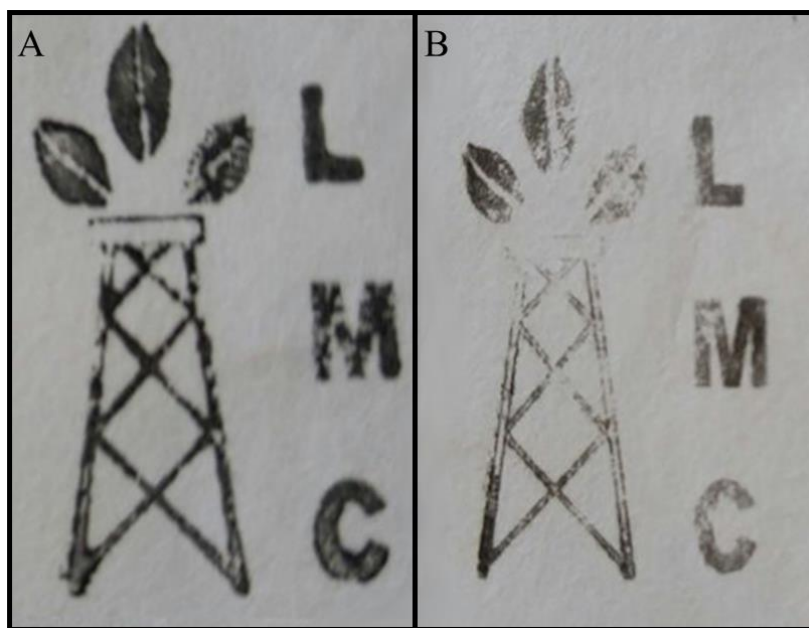


Figura 16- Impressões da logo do laboratório de materiais e combustíveis usando a tinta produzida no laboratório (A) e comercial (B).

A impressão foi feita usando um tipo móvel com a logo do LMC, porém deve-se citar que ele foi usado como um carimbo, sendo pressionado contra o filme de tinta na placa e depois contra o papel. Na impressão mostrada na A, podemos ver áreas que apresentam pontos mais escuros e mais claros, principalmente no “M” de LMC, além disto é possível ver que o pequeno vão presente nas vigas de metal da torre de petróleo foi preenchido por tinta, os dois defeitos foram causados pela superfície irregular da tinta, que permite, no primeiro exemplo, que regiões tenham mais tinta que outras e, no segundo exemplo, que a tinta ocupe espaços que não deveria ocupar.

Buscou-se corrigir este defeito pela dissolução da tinta usando óleo vegetal, solventes oriundos de fontes renováveis e testando formulações com menor teor de SCH em sua composição, porém nenhum destes métodos mostrou-se capaz de diminuir a coesão da tinta. O material usado como pigmento também pode afetar negativamente este aspecto, pois foi usado carvão ativado e este não tem a mesma granulometria dos negros de fumo. A mistura manual dos componentes também pode ter influenciado na capacidade de dispersão do pigmento na tinta

5.5. Outras possíveis aplicações

Apesar deste trabalho ter enfoque na aplicação do BM como veículo para tintas de impressão *offset*, existe a possibilidade de aplicá-lo como veículo para outras classes de tinta. Outra aplicação possivelmente vantajosa seria seu uso em tintas artísticas, pois: o maior preço das tintas artísticas é capaz de viabilizar sua produção em menores quantidades; o campo da arte tende a ser mais politizado e sensível a argumentos ambientais do que gráficas e existe mais espaço para adaptação da produção artística à nova tinta do que de adaptação do maquinário em escala industrial para uma nova tinta.

Uma tinta confeccionada usando o BO como veículo foi usada pelo artista Ramon Carvalhona impressão da obra “A Transformação”. A obra foi usada como capa do volume 5, número 1 de 2013 da Revista Virtual de Química, tendo parte do seu processo de confecção documentado como pode ser visto na **Figura 17**²³.

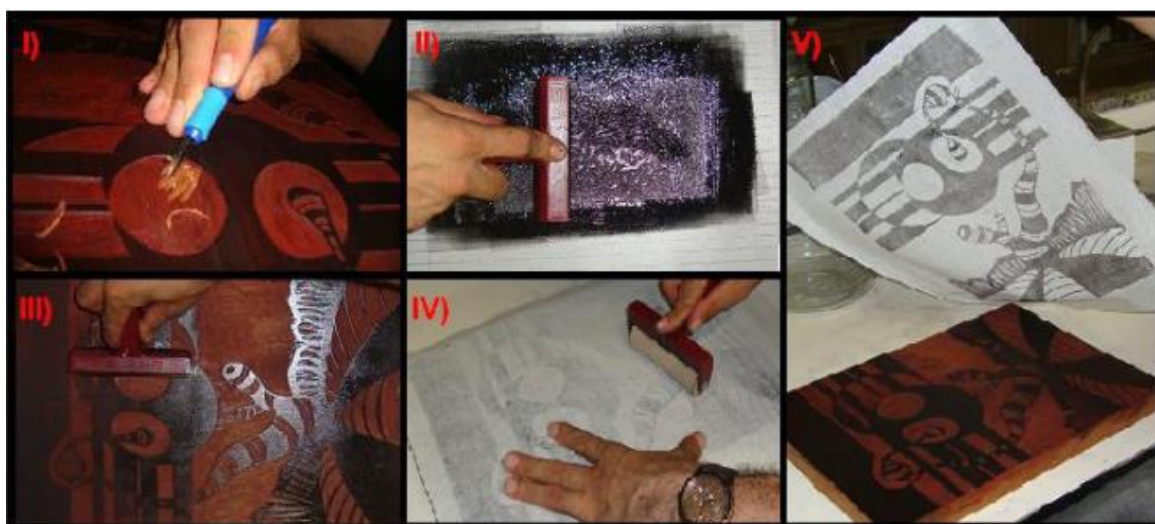


Figura 17 Etapas de confecção da gravura: (I) entalhe de uma prancha de mogno; (II) Uso de uma superfície plana para formar um filme de tinta na superfície de um rolo de borracha; (III) transferência da tinta do rolo de borracha para as partes em alto relevo da madeira ; (IV) Transferência da tinta para o papel por meio da aplicação de pressão na parte superior da folha; e (V) retirada da gravura finalizada.

O BM também já foi usado como resina para uma tinta de xilogravura utilizada em obras do mesmo artista, que hoje se encontram no um acervo pessoal de um colecionador (**Figura 18**). Em ambos os casos, a produção da tinta foi acompanhada pelo artista e ajustes com relação a consistência, cor e etc. foram feitos à medida que os defeitos eram apontados. O *feedback* dado pelo artista sobre as tintas finais foi positivo, sendo descritas pelo artista como tão boas quanto a tinta comercial.



Figura 18- Obras confeccionadas com tinta à base de BM.

O BM pode ser, inclusive, usado em outras áreas tendo em vista a grande faixa de viscosidade que pode assumir.

6. CONCLUSÃO

O processamento térmico de óleos residuais gera um biopolímero que por si só pode ser usado como veículo para tintas. O tratamento posterior deste biopolímero possibilita uma faixa muito ampla de viscosidades, assim como uma coloração branca, que diminui a necessidade de pigmento. Quando considera-se a análise de infravermelho e TC, existem evidências que levam a crer que a SCH incorporada ao biopolímero gerou um tipo de emulsão ou suspensão estável, possivelmente devido a existência de grupos carboxilatos espalhados pelas macromoléculas que consigam estabilizar pequenas gotículas de água.

A impressão feita com a tinta foi satisfatória, embora seja necessário a realização de testes mais específicos da área, tendo a tinta apresentado problemas apenas com contornos muito finos e manchas escuras na impressão. Os dois defeitos de impressão decorrem do mesmo problema, as forças de adesão da tinta impossibilitam que ela forme um filme uniforme em uma superfície. Como perspectiva deste trabalho, situa-se testar novos plastificantes de origem natural e determinar se algum deles tem potencial para melhorar a tinta.

A última consideração a ser feita sobre é a versatilidade que estes biopolímeros modificados podem ter, que não deve ser limitada ao uso apenas de um tipo de tinta. O BM pode ser usado para produzir outros tipos de tinta e até materiais não relacionados a tinta.

7. REFERÊNCIAS

1. (2010), B. POLÍTICA NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS, [s.d.].
2. ASSEMBLÉIA GERAL DA ONU. Resolução 55/2. AG index A/RES/55/2, n. September, p. 9, 2000.
3. ASSEMBLÉIA GERAL DA ONU. In larger freedom: towards development, security and human rights for all. Report of the Secretary-General. AG index A/59/2005, v. 27078, n. March, p. 62, 2005.
4. ASSEMBLÉIA GERAL DA ONU. Resolução 70/1. AG index A/RES/70/1, v. 16301, n. October, p. 1–35, 2015.
5. MARTINS, G. B. C.; MELLO, V. M.; SUAREZ, P. A. Z. Thermal Processes in Fats and Oils. *Revista Virtual de Química*, v. 5, n. 1, p. 16–25, 2013.
6. MELLO, V. M.; OLIVEIRA, G. V.; SUAREZ, P. A. Z. Turning used frying oil into a new raw material to printing inks. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 24, n. 2, p. 314–319, 2013.
7. Sítio da Associação Brasileira das Industrias de Oleo Vegetal. Disponível em: <<http://www.abiove.org.br>>. Acesso em: 6 jun. 2016.
8. Sítio do Programa de Reciclagem de óleo de fritura da Sabesp. Disponível em: <http://site.sabesp.com.br/uploads/file/asabesp_doctos/programa_reciclagem_oleo_completo.pdf>. Acesso em: 6 jun. 2016.
9. NELSON, D. L.; COX, M. Lehninger – Princípios de Bioquímica. 3ed. São Paulo: Sarvier, 2002.
10. RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino *Rev. Virtual Quim.*, 5,1, 2013, 2-15.
11. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA, Informe Técnico nº 11, de 5 de outubro de 2004. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/>, acessado em novembro de 2016.
12. SAGUY, I. S.; DANA, D. Integrated approach to deep fat frying: engineering, nutrition, health and consumer aspects. *J. Food Eng.*, 56, 2003, 143–152.
13. SABESP. *Programa de Reciclagem de Óleo de Fritura da Sabesp*. Disponível em: http://site.sabesp.com.br/uploads/file/asabesp_doctos/programa_reciclagem_oleo_completo.pdf, acessado em outubro de 2013.

14. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. [doi:10.1351/goldbook](https://doi.org/10.1351/goldbook). Acessado em <http://goldbook.iupac.org/P04735.html>. em novembro de 2016.
15. PACHECO-TORGAL F, et al. Biopolymers and Biotech Admixtures for Eco-Efficient Construction. Woodhead Publishing, 2016.
16. BABU, R., O'CONNOR, K., SEERAM, R., 2013. Current progress on bio-based polymers and their future trends. Progress in Biomaterials 2 (8).
17. GANDINI, A., et al. Progress of Polymers from Renewable Resources: Furans, Vegetable Oils, and Polysaccharides. Chem. Rev., 2016, 116 (3), pp 1637–1669.
18. MELLO, V. M.; SUAREZ, P.A. Z. Em: Universidade para o século XXI: educação e gestão ambiental na universidade de Brasília; Catalão, V.; Layrargues, P.; Zaneti, I. Eds.; UnB: Brasília, 2011.
19. FAZENDA, J. M. R.; Tintas: Ciência e Tecnologia, São Paulo: Editora Blucher, 4ª Ed., 2009
20. KIPPHAN, H. Handbook of print media : technologies and production methods. Nova York: Springer, 2001. Volume 1.
21. BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. Instrução normativa nº 49, de 22 de dezembro de 2006, Disponível em: <http://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=visualizarAtoPortalMapa&chave=643062246>, acessado em novembro de 2016.
22. BROCK, J. et al. Determinação experimental da viscosidade e condutividade térmica de óleos vegetais. Ciência e Tecnologia de Alimentos: Campinas, v.28, n.3, p.564-570, 2008
23. MONTENEGRO, M. A et al. Aproveitamento de Óleos e Gorduras Residuais para Obtenção de Produtos de Alto Valor Agregado: Formulação de Tinta de Impressão a Partir de Óleo Residual de Fritura. Revista Virtual de Química, Rio de Janeiro, v. 5, n. 1, p. 26-37, 2013.