

UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS – PPGCEM

LETÍCIA TORRES MAIA

UTILIZAÇÃO DE CATALISADOR NA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DE
RESINAS ALQUÍDICAS MÉDIAS

Dissertação de Mestrado – DM apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Gonçalves Dal Bó
Coorientador: Prof. Dr. Maykon Cargin

CRICIÚMA

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

M217u Maia, Leticia Torres.

Utilização de catalisador na reação de esterificação de resinas alquídicas médias / Leticia Torres Maia. - 2024.

82 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2024.

Orientação: Alexandre Gonçalves Dal Bó.

Coorientação: Maykon Cargnin.

1. Resina alquídica. 2. Polimerização. 3. Catalizadores. 4. Tintas - Indústria. 5. Vernizes e envernizamento. Título.

CDD 23. ed. 620.192

Letícia Torres Maia

Utilização de catalisador na reação de esterificação de resinas alquídicas médias.

Esta Dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestra em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais PPGCEM (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense UNESC.

Criciúma, SC, 30 de agosto de 2022.

Banca Examinadora:

Documento assinado digitalmente



ADRIANO MICHAEL BERNARDIN
Data: 15/09/2024 10:56:00-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin
Universidade do Extremo Sul Catarinense UNESC

Documento assinado digitalmente



MICHAEL PETERSON
Data: 19/09/2024 14:14:49-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Michael Peterson
Universidade do Extremo Sul Catarinense UNESC

Documento assinado digitalmente



JOSE LUIZ WESTRUP
Data: 15/09/2024 11:24:23-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. José Luiz Westrup
Companhia Catarinense de Águas e Saneamento CASAN

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus. Sem Ele, absolutamente nada seria possível.

À minha família, que são as pessoas mais importantes da minha vida, meus pais, Marli e Alexandre, e meus irmãos, Laura e Leonardo, pelo incentivo, compreensão e por me encorajarem quando eu quis desistir. Essa conquista também é de vocês.

Aos meus orientadores, pelo conhecimento transmitido, pela paciência e orientação ao longo do trabalho desenvolvido, os quais me fizeram crescer pessoalmente e profissionalmente.

Ao Rodrigo Duarte, por dedicar seu tempo e conhecimento e me incentivar nos momentos mais difíceis. Minha eterna gratidão.

Ao Filipe Freitas, ex-colega de trabalho e que foi essencial para que este trabalho fosse desenvolvido. Obrigada por todo conhecimento, paciência e ajuda.

A cada um que passou pela minha vida durante esses anos e, de alguma forma, colaborou para que eu chegasse até este momento. Cujos nomes não ocupam este texto, mas se encontram na memória e em meu coração.

Muito obrigada!

“É muito melhor arriscar coisas grandiosas, alcançar triunfos e glórias, mesmo expondo-se à derrota, do que formar fila com os pobres de espírito que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem nessa penumbra cinzenta que não conhece vitória nem derrota.”

(Theodore Roosevelt)

RESUMO

No cenário mundial de tintas e vernizes, o Brasil classifica-se como um dos cinco maiores mercados mundiais, com o setor imobiliário correspondendo a mais de 80% do segmento no país – o que influencia diretamente na movimentação da indústria de polímeros alquídicos. Os polímeros alquídicos, poliésteres modificados, são resultantes de uma reação de policondensação entre um poliálcool e um poliácido, o qual se divide em duas etapas: alcoólise e esterificação. A reação de alcoólise é uma reação de transesterificação e consiste em uma reação relativamente rápida, durando em torno de 1 hora. A segunda etapa do processo produtivo, por sua vez, consiste em uma reação de esterificação – a reação de esterificação é lenta, levando em torno de 6 a 7 horas para sua finalização, apresentando-se como a etapa mais lenta do processo produtivo. Levando em consideração a necessidade da indústria de acelerar o processo produtivo das resinas alquídicas, que leva em torno de 8 horas para a produção de uma única batelada, este trabalho realizou a síntese de uma resina alquídica média utilizando um catalisador de polímeros poliésteres com o intuito de reduzir o tempo de polimerização sem alterar as propriedades do material produzido. Foi avaliado também o parâmetro temperatura na reação de polimerização, com variações abaixo e acima da temperatura de reação indicada para o processo. As resinas produzidas e a resina comercial utilizada como padrão foram caracterizadas pela técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, tiveram também seu peso específico e teor de não voláteis determinados. O uso do catalisador resultou em uma redução de, aproximadamente, 45 minutos (e 2 horas de reação quando compara-se o meio laboratorial com o meio industrial). A variação de temperatura mostrou-se uma variação falha no intuito de acelerar a reação – com temperaturas abaixo da faixa a reação não ocorre, com temperaturas acima da faixa o óleo oxida e a reação fica instável, não favorecendo a formação do polímero. As análises de caracterização comprovaram que a resina produzida com uso de catalisador não teve suas propriedades alteradas, bem como as tintas produzidas a partir das resinas não apresentaram nenhuma alteração incomum, como secagem, amarelecimento ou alteração no brilho do filme formado. Tanto a resina produzida sem o uso de catalisador, quanto a produzida utilizando o catalisador de resinas poliésteres, apresentaram um teor de não voláteis de, aproximadamente, 50%,

valores correspondentes com a literatura e a formulação utilizada. Seus pesos específicos apresentaram valores similares, em torno de $0,90 \text{ g/cm}^3$.

Palavras-chave: Resina alquídica. Reação de polimerização. Catalisador

ABSTRACT

In the global scenario of paints and varnishes, Brazil ranks as one of the five largest markets worldwide, with the real estate sector accounting for more than 80% of the segment in the country - which directly influences the alkyd polymer industry. The alkyd polymers, modified polyesters, are the result of a polycondensation reaction between a polyalcohol and a polyacid, which is divided into two steps: alcoholysis and esterification. The alcoholysis reaction is a transesterification reaction and consists of a relatively fast reaction, lasting around 1 hour. The second step of the production process, on the other hand, consists in an esterification reaction - the esterification reaction is slow, taking around 6 to 7 hours to finish, presenting itself as the slowest step of the production process. Taking into account the industry's need to speed up the production process of alkyd resins, which takes around 8 hours for the production of a single batch, this work carried out the synthesis of a medium alkyd resin using a polyester polymer catalyst in order to reduce the polymerization time without changing the properties of the material produced. The temperature parameter in the polymerization reaction was also evaluated, with variations below and above the reaction temperature indicated for the process. The produced resins and the commercial resin used as standard were characterized by the Fourier transform infrared spectroscopy technique. The use of the catalyst resulted in a reduction of approximately 2 hours of reaction. The temperature variation proved to be a flawed variation in order to accelerate the reaction - with temperatures below the range the reaction does not occur, with temperatures above the range the oil oxidizes and the reaction becomes unstable, not favoring the formation of the polymer. The characterization analyses proved that the resin produced with the use of catalyst did not have its properties altered, and the paints produced from the resins did not present any unusual alterations, such as drying, yellowing, or changes in the brightness of the film formed. Both the resin produced without the use of catalyst, and the one produced using the polyester resin catalyst, presented a non volatile content of, approximately, 50%, values corresponding with the literature and the formulation used. Their specific weights presented similar values, around 0.90 g/cm^3 .

Keywords: Alkyd resin. Polymerization reaction. Catalyst

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|---|-----|
| Figura 1 – Volume de produção de tintas no Brasil, 2000 – 2019 (em bilhões de litros). | 24 |
| Figura 2 – Representação de um anel epóxi. | 29 |
| Figura 3 – Monômero metacrilato de metila e do polímero polimetacrilato de metila..... | 30 |
| Figura 4 – Monômero acetato de vinila. | 30 |
| Figura 5 – Formação polímero poliéster. | 31 |
| Figura 6 – Representação da reação de obtenção do polímero poliuretano. | .32 |
| Figura 7(a) – Reação de alcoólise entre o glicerol e o óleo, na presença do lítio como catalisador. | 34 |
| Figura 7(b) – Reação de esterificação entre o monoglicérideo resultante da alcoólise e o poliácido (anidrido ftálico). | 34 |
| Figura 8 – Efeitos do tipo e teor de óleo em resinas alquídicas. | 37 |
| Figura 9 – Sistema batelada para produção de resina alquídica em laboratório. | 42 |
| Figura 10 – Grau de conversão da reação de polimerização. | 54 |
| Figura 11 – Determinação da velocidade específica da reação de polimerização. | 55 |
| Figura 12 – Grau de conversão da reação de polimerização com uso de catalisador. | 57 |
| Figura 13 - Determinação da velocidade específica de reação de polimerização..... | 58 |
| Figura 14 - Espectro de Infravermelho da resina sem catalisador..... | 59 |
| Figura 15 - Espectro de Infravermelho da resina com catalisador..... | 59 |
| Figura 16 - Espectro de Infravermelho da resina comercial (padrão)..... | 60 |
| Figura 17 - Filme de esmalte com resina padrão à esquerda e esmalte com resina com catalisador à direita..... | 61 |
| Figura 18 - Filme de esmalte com resina padrão à esquerda e esmalte com resina com catalisador à direita - após teste de estabilidade..... | 62 |
| Figura 19 - Filme de esmalte com resina padrão à esquerda e esmalte com resina sem catalisador à direita..... | 63 |
| Figura 20 - Filme de esmalte com resina padrão à esquerda e esmalte com resina sem catalisador à direita - após teste de estabilidade..... | 63 |
| Figura 21 - Filme de esmalte com resina sem catalisadora à esquerda, resina padrão e esmalte com resina com catalisador, respectivamente..... | 64 |

Figura 22 - Filme de esmalte com resina sem catalisador à esquerda, resina padrão e esmalte com resina com catalisador, respectivamente - após teste de estabilidade.....64

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Aditivos para tintas e suas funções. | 26 |
| Tabela 2 – Tempo de reação e volume de água produzida. | 53 |
| Tabela 3 – Valores dos testes realizados nas amostras de resina para determinação do fim da reação de esterificação sem o uso de catalisador. | 54 |
| Tabela 4 – Tempo de reação e volume de água produzido. | 56 |
| Tabela 5 – Valores dos testes realizados nas amostras de resina para determinação do fim da reação de esterificação com o uso de catalisador. | 56 |
| Tabela 6 - Peso específico das amostras produzidas e dos esmaltes sintéticos correspondentes..... | 61 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|----------|---|
| ABNT | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| ABRAFATI | Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas |
| FIESP | Federação das Indústrias de São Paulo |
| FTIR | Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier |
| PIB | Produto Interno Bruto |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 7 |
| 2 OBJETIVOS | 10 |
| 2.1 OBJETIVO GERAL | 10 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 10 |
| 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 12 |
| 3.1 O MERCADO DE TINTAS E VERNIZES E SUAS VERTENTES | 12 |
| 3.1.1 Tintas | 13 |
| 3.1.2 Componentes das tintas | 13 |
| 3.1.2.1 Aditivos | 13 |
| 3.1.2.2 Pigmentos | 14 |
| 3.1.2.3 Solventes | 15 |
| 3.1.2.4 Resinas | 15 |
| 3.1.2.4.1 Epóxi | 16 |
| 3.1.2.4.2 Acrílica | 17 |
| 3.1.2.4.3 Vinílicas | 18 |
| 3.1.2.4.4 Poliésteres | 19 |
| 3.1.2.4.5 Poliuretânicas | 19 |
| 3.1.2.4.6 Alquídicas | 20 |
| 3.2 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE RESINAS ALQUÍDICAS | 23 |
| 3.2.1 Composição | 24 |
| 3.2.2 Síntese do polímero alquídico | 26 |
| 3.2.3 Catalisador para a etapa de esterificação (policondensação) | 26 |
| 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 29 |
| 4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS | 29 |
| 4.2 MÉTODOS | 30 |
| 4.2.1 Reação de síntese da resina sem o uso de catalisador para a etapa de esterificação | 30 |
| 4.2.2 Reação de síntese da resina com o uso de catalisador para a etapa de esterificação | 33 |
| 4.2.2.1 Reação de síntese da resina com o uso de 1,2% de catalisador para a etapa de esterificação | 33 |

| | |
|--|-----------|
| 4.2.2.2 Reação de síntese da resina com o uso de 0,80% de catalisador para a etapa de esterificação | 34 |
| 4.2.3 Determinação da cinética de reação sem o uso de catalisador na etapa de esterificação | 36 |
| 4.2.4 Determinação da cinética de reação com o uso de catalisador na etapa de esterificação | 38 |
| 4.2.5 Caracterização das resinas produzidas | 38 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES | 41 |
| 5.1 Monitoramento do experimento de síntese da resina alquídica sem o uso de catalisador | 41 |
| 5.2 Cinética da reação de esterificação (sem catalisador) | 42 |
| 5.3 Monitoramento do experimento de síntese da resina alquídica sem o uso de catalisador | 43 |
| 5.4 Cinética da reação de esterificação (com catalisador) | 45 |
| 5.5 Caracterização das resinas produzidas | 46 |
| 6 CONCLUSÃO | 54 |
| 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 55 |
| REFERÊNCIAS | 56 |

1 INTRODUÇÃO

O mercado de tintas e vernizes cresce em escala exponencial e em nível mundial, e nesse cenário, o Brasil classifica-se como um dos cinco maiores mercados mundiais para tintas. Com um volume de produção em torno de 1,569 bilhões de litros no ano de 2019, o setor imobiliário correspondeu a mais de 80% do segmento no país, o que acarreta em grande movimentação do mercado de polímeros alquídicos (ABRAFATI, 2021).

Revestimentos orgânicos funcionam, quase sempre, como uma camada protetora, fornecendo proteção contra a corrosão ao formar uma barreira entre o substrato e os íons agressivos, tais como as tintas. Geralmente, revestimentos orgânicos consistem em dois principais compostos: um ligante (resina) e um ou mais pigmentos (DEYAB et al., 2017).

Segundo Verona (2004), no âmbito tecnológico de tintas, a resina é o principal componente, uma vez que, além de tratar-se do meio de dispersão e mistura dos outros componentes, é ela quem confere, majoritariamente, as propriedades físicas e mecânicas do produto final (filme), determinando sua aplicação e desempenho.

A resina trata-se da parte não volátil da tinta, determinando o tipo de tinta ou revestimento empregado de acordo com sua natureza, resultando, por exemplo, em tintas acrílicas, alquídicas, epoxídicas, etc. É justamente sua funcionalidade que determina o sistema de reticulação que deve ser aplicado, e, conseqüentemente, as propriedades de tal revestimento (FAZENDA, 2009).

No âmbito dos revestimentos orgânicos, os polímeros alquídicos ocupam notável espaço na produção de esmaltes e primers sintéticos no ramo das tintas imobiliárias – que representaram 82,1% do volume de tintas em 2018 – e no ramo das tintas industriais (tendo representado 11,1% em volume no mesmo ano) (ABRAFATI, 2021). A demanda do mercado dá destaque às resinas alquídicas, que variam suas propriedades de acordo com o comprimento de óleo na cadeia do polímero, podendo ser classificadas em curta, média e longa, o que culmina na aplicação a que cada uma se estende (FAZENDA, 2009; NUNES, 1990).

Basicamente, as resinas alquídicas são poliésteres obtidos por esterificação de polióis com ácidos policarboxílicos. No entanto, estes polímeros formam um filme quebradiço, o que impede seu uso como revestimento. Para resolver este problema, utilizam-se óleos para modificar a cadeia do polímero. Devido às longas cadeias de ácidos graxos incorporados na

matriz da resina, a fragilidade é evitada, uma vez que o filme torna-se flexível (SOGUKKANLI et al., 2018).

Entre as características que tornam vantajosa a utilização de resinas alquídicas em vista de outras, estão o baixo custo produtivo, a facilidade de fabricação e, também, de diluição em solventes de baixo custo (como xileno e álcool). Além disso, apresentam ainda propriedades como facilidade de aplicação em diversos ambientes, boa retenção de brilho, cor, aderência, boa resistência química e mecânica, durabilidade e flexibilidade do filme, etc (DE BURUAGA et al., 2004; FAZENDA, 2009; GODFREY et al., 2019; HERNÁNDEZ-ESCOTO; LÓPEZ; ALVAREZ, 2010). Em se tratando de meio ambiente, as resinas alquídicas apresentam também suas vantagens, o que se dá pelo fato de que, com exceção do anidrido ftálico, todas as demais matérias-primas envolvidas em sua produção são de origens renováveis (HOFLAND, 2012).

Os polímeros alquídicos, poliésteres modificados, são o produto de uma reação de policondensação entre um poliálcool e um poliácido modificados com óleos vegetais e outras resinas (AIGBODION, 1996; FLORES et al., 2019; RODRIGUES, 2012; SALATA; PELLEGRENE; SOUCEK, 2019; UZOH; ONUKWULI; MADIEBO, 2015). A utilização do óleo na modificação do polímero, embora importante para a característica de flexibilidade do filme e para a redução no custo de produção (uma vez que o uso de um poliálcool puro aumenta consideravelmente preço de custo), interfere também na secagem do polímero, de acordo com o comprimento de óleo em sua cadeia – que pode ser classificada em curta, média e longa, de acordo com o teor de óleo presente (FAZENDA, 2009; NUNES, 1990).

O processo de produção de uma resina alquídica se dá, como já mencionado, pelo processo de policondensação, que consiste em duas etapas: alcoólise e esterificação. A reação de alcoólise é uma reação de transesterificação e é o que torna possível a utilização de óleos triglicéridicos na produção de resinas alquídicas. Esta é uma reação relativamente rápida, durando em torno de 60 minutos (FAZENDA, 2009; HARTMANN, 2011). Após a etapa de alcoólise, um ácido é adicionado ao produto da reação a fim de formar o polímero via esterificação. A reação de esterificação é lenta, levando em torno de 6 a 7 horas para sua finalização (consiste na etapa mais lenta do processo produtivo) (CARVALHO, 2016; HARTMANN, 2011).

Levando em consideração a máxima industrial de que “tempo é dinheiro”, existe uma grande necessidade do mercado em acelerar o processo produtivo das resinas alquídicas, que leva em torno de 8 horas para a produção de uma única batelada. A etapa de alcoólise já

consiste na etapa mais rápida e faz uso de um catalisador, sendo assim, o mais viável e interessante do ponto de vista econômico e produtivo seria a redução do tempo de reação da etapa de esterificação. Com base nesses dados, o objetivo deste estudo é avaliar a redução do tempo de reação da segunda etapa de produção de uma resina alquídica média (esterificação), por meio do uso de catalisadores para polímeros poliésteres, encontrando a melhor condição de reação para a produção do polímero e, conseqüentemente, a redução de custo produtivo em relação ao gasto energético e ao tempo de produção.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Acelerar a cinética de reação da segunda etapa de policondensação envolvida no processo produtivo de uma resina alquídic média, fazendo uso de um catalisador comercial de polímeros poliésteres.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar a cinética de reação com o uso do catalisador, comparando-a à reação sem catalisador;
- Analisar os produtos da reação pela técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, comparando com uma resina padrão (comercial);
- Determinar peso específico e teor de não voláteis.

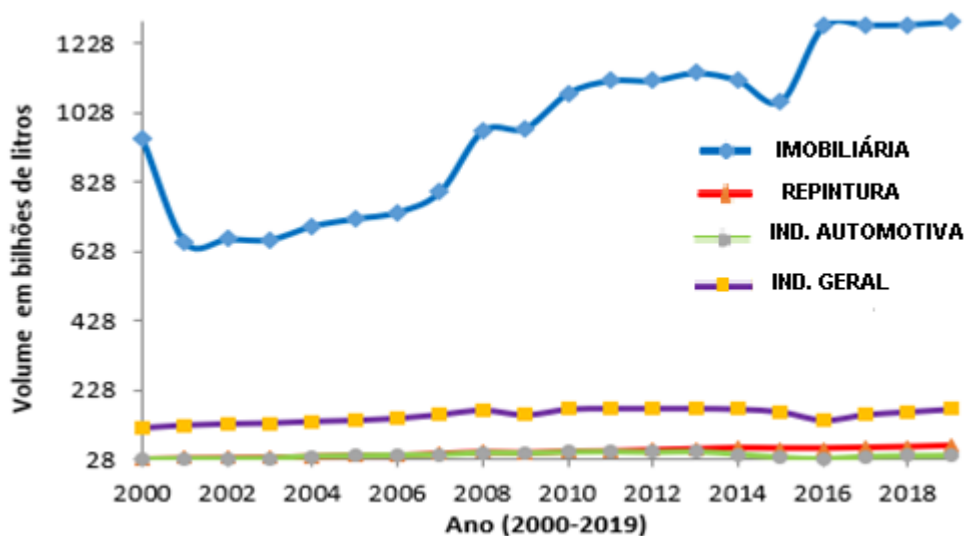
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 O MERCADO DE TINTAS E VERNIZES E SUAS VERTENTES

O emprego de tintas teve, no decorrer da história da humanidade, papel relevante quanto às questões de expressão e registro dos acontecimentos e legados da época. Juntamente com as civilizações, o mercado de tintas evoluiu, tornando-se um importante setor de diversas economias, inclusive, a brasileira – Brasil é o quinto maior produtor mundial, atrás apenas de EUA, China, Índia e Alemanha (SOUZA; GIANEZINI; WATANABE, 2018).

Atualmente, as tintas são vistas como referências de produtos que têm como finalidade embelezar e/ou proteger superfícies, estando presentes nos mais diversos ramos da sociedade, como industrial, construção civil, imobiliário, etc. Como decorrência de sua ampla faixa de aplicação, o mercado de tintas e vernizes representa um setor importante na economia, especialmente aquelas que possuem destaque no mercado global. Em 2019, o faturamento bruto da indústria de tintas e vernizes no Brasil atingiu a marca de R\$ 8,928 bilhões, com o PIB atingindo a cifra de R\$ 2,207 bilhões, com o segmento da linha imobiliária correspondendo a mais de 82% do volume de tinta produzido neste mesmo ano (ABRAFATI, 2021; FIESP, 2021). O gráfico a seguir explana o volume em bilhões de litros de tinta a cada ano, de 2000 a 2019 (Figura 1).

Figura 1 – Volume de produção de tintas no Brasil, 2000-2019 (em bilhões de litros).



Fonte: Elaborado a partir de dados da ABRAFATI, 2022.

A partir dos dados apresentados na Figura 1 e dos dados disponibilizados por entidades como ABRAFATI e FIESP, pode-se inferir que o setor de tintas que mais cresce e possui maior destaque no âmbito mercadológico e econômico é o de tintas imobiliárias. O setor possui destaque por se tratar, em sua maioria, de tintas destinadas à proteção de superfícies, não apenas ao embelezamento. Adentrando o mundo de tintas protetoras, Selim et al.,(2019) afirma que os polímeros alquídicos representam em torno de 50% das resinas utilizadas na aplicação de tintas protetoras, o que torna estes polímeros um fator importante na indústria e na economia.

3.1.1 Tintas

De acordo com a norma brasileira NBR 12554:2013 (ABNT, 2013), tinta é uma composição química formada por uma dispersão de pigmentos (podendo ser orgânicos ou inorgânicos) em uma solução ou emulsão de um ou mais polímeros (também denominados de resinas ou veículos), que, ao ser aplicada sobre uma superfície, transforma-se em um filme a ela aderente, com a finalidade de colorir, proteger e/ou embelezar. As tintas são ainda compostas por aditivos, que são adicionados em quantidades pequenas com o objetivo de conferir alguma característica específica e de solventes, os quais evaporam após a aplicação da tinta sobre a superfície (CARVALHO, 2016).

Basicamente, as tintas são uma composição líquida, geralmente viscosa, com uma dispersão de partículas sólidas e são constituídas de quatro componentes principais: resina, solvente, pigmento e aditivos (MATOS, 2017). Cada componente tem sua devida importância, no entanto, as resinas são responsáveis pelas principais características finais do filme formado, determinando, inclusive, a classificação da tinta conforme a resina utilizada em sua composição (FAZENDA, 2009).

3.1.2 Componentes das tintas

3.1.2.1 Aditivos

Os aditivos, embora não tenham a mesma importância na composição das tintas que os demais componentes, têm a habilidade de atribuir às tintas propriedades significativamente importantes – mesmo que em quantidades relativamente pequenas (geralmente, menores que 5%) (MATOS, 2017; VERONA, 2004). Esse grupo de produtos químicos envolve a mais

variada gama de componentes, tendo funções específicas como conferir importantes propriedades às tintas e aos revestimentos, como: aumento da proteção anticorrosiva, bloqueadores dos raios UV, catalisadores de reações, dispersantes e umectantes de pigmentos e cargas, melhoria de nivelamento, preservantes, antiespumantes, etc (FIESP, 2006). A tabela 1 relaciona alguns aditivos e suas respectivas funções.

Tabela 1 – Aditivos para tintas e suas funções.

| Aditivo | Função |
|------------------------|---|
| Fotoiniciadores | Formação de radicais livres quando submetidos à ação da radiação UV, são eles que dão início no processo de cura das tintas UV. |
| Secantes | Catalisadores de tintas de resinas alquídicas e óleos vegetais polimerizados, que possuem secagem oxidativa. |
| Agentes reológicos | Modificam a reologia das tintas (aquosas e sintéticas); seu uso é necessário para que se consiga um nivelamento adequado do filme, redução do escorrimento etc. |
| Inibidores de corrosão | Conferem propriedades anticorrosivas ao revestimento. |
| Dispersantes | Melhoram a dispersão dos pigmentos na tinta. |
| Umectantes | Nos sistemas aquosos, aumentam a molhabilidade de cargas e pigmentos, facilitando sua dispersão. |
| Bactericidas | Evitam degradação do filme da tinta devido à ação de bactérias, fungos e algas. |
| Coalescentes | Facilitam a formação de um filme contínuo na secagem de tintas base água, unindo as partículas do látex. |

Fonte: Adaptado de FIESP, (2006).

3.1.2.2 Pigmentos

Os pigmentos são substâncias insolúveis no meio em que são inseridos (não se dissolvem), seja ele orgânico ou aquoso, e têm como finalidades principais conferir cor às tintas, mas também podem conferir características como cobertura, proteção anticorrosiva e resistência às intempéries (CALLISTER JUNIOR, 2014; FIESP, 2006; VERONA, 2004).

Os pigmentos são pós com granulometria muito baixa, na ordem de micrometros, e que podem ser classificados em orgânicos, inorgânicos e pigmentos de efeito. Os pigmentos inorgânicos, de forma geral, conferem à tinta maior densidade, menor brilho e maior resistência

(tanto química quanto a raios ultravioletas), tendo como exemplos desta categoria o dióxido de titânio, amarelo óxido de ferro, vermelho óxido de ferro, cromatos e molibdatos de chumbo, negro de fumo, azul da Prússia, etc. Com relação aos pigmentos orgânicos, muito utilizados no ramo industrial na atualidade, conferem às tintas características como baixa densidade, alto brilho, possuem baixa resistência a reações químicas e ação frente aos raios UV. Os pigmentos orgânicos são ainda responsáveis pela opacidade provocada em materiais após a pintura, como exemplo desse tipo de pigmento tem-se: ftalocianinas azul e verde, quinacridona violeta e vermelha, perilenos vermelhos, toluidina vermelha, aril amídicos amarelos, etc. Em relação aos pigmentos de efeito, seriam aqueles que conferem uma aparência diferenciada dos tradicionais pigmentos orgânicos e inorgânicos no meio em que são inseridos, alguns exemplos são o alumínio metálico e a mica (CARVALHO, 2016; DEIP, 2017; FIESP, 2006).

3.1.2.3 Solventes

Os solventes são componentes voláteis encontrados na maioria das tintas (exceto tintas em pó) e conferem características como viscosidade fluida à composição, própria para manter a mistura homogênea e proporcionar a aplicabilidade da tinta, além de atuar, indiretamente, no processo de secagem (BARRIOS, 2008; DEIP, 2017; VERONA, 2004). Esse componente pode ser orgânicos – divididos em hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos e compostos oxigenados, como ésteres, éteres, álcool e cetonas – e pode ser a água (CARVALHO, 2016).

De acordo com Matos, (2017), um bom solvente deve apresentar baixo ponto de ebulição, neutralidade, estabilidade química, alta solubilidade, cheiro ligeiro ou inodoro, baixa toxicidade, entre outras. Solventes com essa classificação podem, além de homogeneizar a resina, contribuir para o nivelamento, ajustar as propriedades de cura, permitir a formação adequada do filme e influir na aparência final da tinta, como o brilho. FIESP,(2006) afirma que, atualmente, existe um esforço a nível mundial no sentido de reduzir a utilização de solventes orgânicos em tintas. Para alcançar esse objetivo são tomadas alternativas como a substituição de tais solventes por água (quando possível), aumento do teor de sólidos do produto, desenvolvimento de tintas em pó e tintas com sistema de cura por UV, etc.

3.1.2.4 Resinas

As resinas são polímeros que têm como finalidade possibilitar a formação de filme da tinta e determinar sua utilização e desempenho (BARRIOS, 2008). A norma ABNT NBR 15156 classifica a resina como o componente de uma tinta que confere a esta as propriedades de coesão e adesão (ABNT, 2004). De acordo com (VERONA, 2004), quimicamente falando, resinas são polímeros – termo derivado do grego, em que “poli” significa muitos e “mero” significa partes –, que nada mais são que macromoléculas constituídas pela repetição de pequenas unidades químicas simples, as quais são ligadas por ligações covalentes em estrutura linear ou ramificadas, formando uma rede tridimensional.

Por conta de sua função, ela dita características físico-químicas específicas, as quais podem ser alteradas através da mudança do polímero utilizado durante o processo de produção da tinta, destacando-se algumas propriedades como resistência química e física, tipo e velocidade de secagem, capacidade de aderência às superfícies, etc (CARVALHO, 2016). Denominada como matriz polimérica do revestimento, segundo DEIP, (2017), é na resina que os demais componentes da tinta são incorporados durante o processo de fabricação.

A variedade de polímeros é vasta, o que dá origem a diversos tipos de resinas utilizadas na fabricação de tintas. As resinas, bem como os polímeros, são denominadas de acordo com o tipo de ligação química e/ou a funcionalidade presente na cadeia do polímero (é a funcionalidade presente que determina o sistema de reticulação presente e, conseqüentemente, as propriedades finais do revestimento), o mesmo se reflete nas tintas as quais determinados tipos de resinas são empregados, levando o nome do polímero que é utilizado majoritariamente em sua produção (VERONA, 2004). Atualmente, as resinas utilizadas pela indústria de tinta são sintéticas e constituem compostos de alto peso molecular, sendo as mais usuais as resinas alquídicas, epóxi, poliuretânicas, acrílicas, poliésteres, vinílicas e nitrocelulose (CARVALHO, 2016; FIESP, 2006).

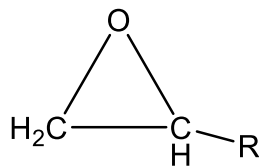
3.1.2.4.1 Epóxi

Entre as resinas encontradas no mercado de tintas, os polímeros epoxídicos destacam-se por suas propriedades, como elevada resistência química e maior estabilidade termomecânica – quando comparados aos demais. As propriedades deste tipo de resina

aparecem após seu processo de cura, que consiste, basicamente, na reação entre anéis epóxi (presentes em sua estrutura) com outros compostos químicos, como aminas, anidridos ou poliamidas, sendo formadas ligações cruzadas e um sistema tridimensional – além de mudanças em suas propriedades químicas, o material passa de líquido viscoso para sólido vítreo (MILAGRES, 2015).

As resinas epóxi são formadas, em sua grande maioria, pela reação do Bisfenol A com epícloridina – os grupos glicídila presentes na sua estrutura são o que lhe conferem uma grande reatividade com os grupos amínicos presentes nas poliaminas e poliamidas (FIESP, 2006; GROSS; BROCKMANN; KOLLEK, 1987). A figura 2 apresenta a estrutura de um anel epóxi. É importante salientar que, dependendo do processo de cura escolhido, como a proporção resina/endurecedor, o tempo e a temperatura de preparo, é possível a obtenção de variados sistemas epóxi, o que acarreta em diferentes características térmicas, mecânicas, físicas e químicas (MILAGRES, 2015).

Figura 2 – Representação de um anel epóxi.

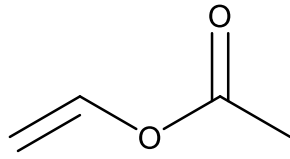


Fonte: Adaptado de DEIP (2017).

Entre os revestimentos protetores, um dos tipos mais utilizados são aqueles à base de resina epóxi, o que se dá por suas excelentes propriedades, como boa aderência às superfícies metálicas, resistência química, resistência em ácidos, água e alguns meios alcalinos, propriedades dielétricas e de isolamento, baixo encolhimento na cura, estabilidade térmica e resistência mecânica superior em relação aos outros tipos de resinas (DEIP, 2017).

3.1.2.4.2 Acrílica

As resinas acrílicas são obtidas da reação entre a polimerização de monômeros acrílicos como o metacrilato de metila e o acrilato de butila (podem ser dissolvidas em solventes orgânicos ou água) (ALVES, 2018; ANGHINETTI, 2012). Por vezes, o estireno é copolimerizado com estes monômeros. Além disso, a polimerização em solvente indica para



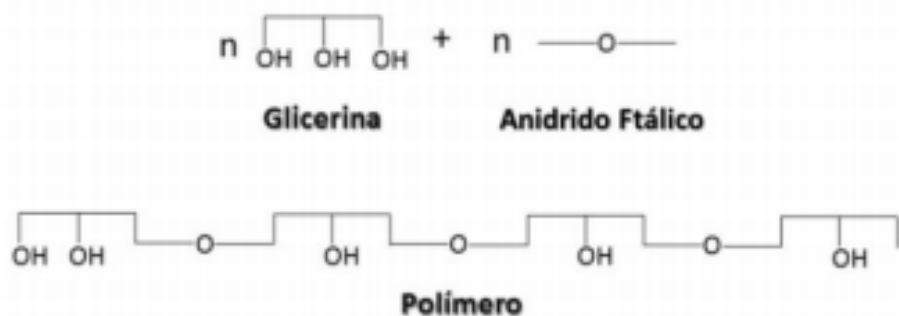
Fonte: Adaptado de FIESP, 2021.

De acordo com Rodrigues, (2012), os polímeros vinílicos são, essencialmente, utilizados como emulsões de poli(acetato) de vinila (PVA) em água e copolimerizados com monômeros de ésteres vinílicos altamente ramificados, o que origina um copolímero PVA/VeoVa com elevada característica hidrofóbica, resistência UV e faz com que se apresente menos duro e quebradiço que os homopolímeros de PVA, que possuem temperatura de transição vítrea (T_g) próxima da temperatura ambiente, sem agentes de coalescência.

3.1.2.4.4 Poliésteres

As resinas poliésteres podem ser definidas como todo polímero obtido por meio da reação de policondensação de um ácido polifuncional e um álcool polifuncional (BARRIOS, 2008). A formação do polímero poliéster está representada na figura 5.

Figura 5 – Formação do polímero poliéster.



Fonte: (MATOS, 2017).

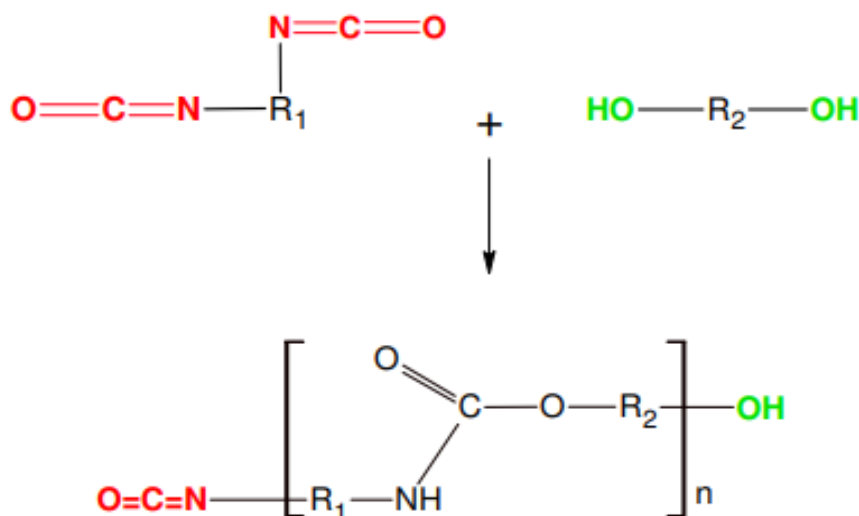
Resinas poliésteres podem ser classificadas como em três grupos: poliéster saturado, poliéster de ácidos insaturados e poliéster de álcoois insaturados, como componente (CASTRO, 2003). De acordo com Pereira, (2016), resinas poliésteres são amplamente produzidas industrialmente, o que se dá por suas vantagens comparadas às outras resinas

termofixas, como a capacidade de cura à temperatura ambiente, boas propriedades mecânicas (tração, flexão e impacto) e transparência.

3.1.2.4.5 Poliuretânicas

As resinas poliuretânicas são polímeros que possuem ligações uretano na cadeia polimérica (PAULA, 2017). Os poliuretanos são formados por uma reação de poliadição em etapas, basicamente, a partir de compostos hidroxilados (OH) e isocianatos (NCO) – ambos com funcionalidade igual ou superior a dois (COUTINHO; DELPECH, 1999). De acordo com Pinto, (2007), qualquer composto que contenha um ou mais grupos OH ativos pode participar da síntese de PU. Os compostos de PU podem ser classificados por diferentes sistemas, conforme seu mecanismo de cura e sua aplicação. A reação genérica de obtenção de um poliuretano (PU) é representada na Figura 6.

Figura 6 – Representação da reação de obtenção do polímero poliuretano.



Fonte: (PINTO, 2007).

Os isocianatos mais utilizados comercialmente são o Diisocianato de Tolueno (TDI) e o Diisocianato de Difenilmetano (MDI), enquanto os polióis mais utilizados são os derivados do petróleo, como o poliálcool poliéster, o polimérico, o poliéster alifático e o aromático – há também os polióis de origem vegetal, como o derivado do óleo de mamona (PAULA, 2017).

3.1.2.4.6 Alquídicas

As resinas alquídicadas foram as primeiras a serem sintetizadas, tendo sua origem no início do século XX (BARRIOS, 2008; KAMMER, 2017). Dentre os diversos tipos de resinas utilizados pela indústria de tintas, as resinas alquídicadas detêm a maior parcela do mercado para tintas não aquosas (ANGHINETTI, 2012; HARTMANN, 2011; MATOS, 2017; PILZ, 2016; SELIM et al., 2019). Segundo Onukwuli OD e Emeka, (2015), nas indústrias de revestimento de superfície, as resinas alquídicadas dominam como o aglutinante à base de solvente mais amplamente utilizado, já de acordo com Hadzich et al. (2020) e Selim et al. (2019), os polímeros alquídicados representam 50% das resinas utilizadas na aplicação de tintas de proteção, enquanto Wang et al. (2019) afirmam ainda que, aproximadamente, um milhão de toneladas métricas de resinas alquídicadas são consumidas a cada ano e que seu uso deve aumentar em decorrência da crescente demanda por revestimentos de base biológica.

A palavra alquídicada deriva do inglês, *alkyd*, e se dá pelo prefixo *al*, de álcool (álcool), e do sufixo *yd*, de acid (ácido) (BADIN, 2015; BARRIOS, 2008; RODRIGUES, 2012; VERONA, 2004). Esses poliésteres modificados por óleo são produtos da reação de policondensação entre um poliálcool e um poliácido modificado com óleos vegetais e outras resinas (AIGBODION, 1996; FLORES et al., 2019; RODRIGUES, 2012; SALATA; PELLEGRENE; SOUCEK, 2019; UZOH; ONUKWULI; MADIEBO, 2015). A reação de um poliálcool com um poliácido gera um produto duro e quebradiço, daí a importância de introduzir o óleo vegetal, importante na melhora da flexibilidade (FAZENDA, 2009), além do menor custo em matéria-prima quando comparado ao uso do poliálcool puro, sem óleo. São diversos os tipos de óleos utilizados para este fim, alguns deles são o óleo de linhaça, óleo de soja, óleo de coco e óleo de mamona (DE SILVA et al., 2012). As resinas alquídicadas podem ser classificadas de acordo com o comprimento de óleo na cadeia do polímero, sendo classificadas em curta, média ou longa conforme o teor de óleo utilizado na modificação do poliéster, característica que determina também a velocidade de secagem ao ar e a retenção de cor (NUNES, 1990). Ao modificar o comprimento do óleo e realizar alterações adequadas (de acordo com o produto que se deseja) é possível a produção de resinas alquídicadas adequadas para uma ampla faixa de aplicações (HOFLAND, 2012).

A formação da resina alquídicada se dá por meio de uma reação de polimerização, mais especificamente, por uma reação de transesterificação, obtida através da interface

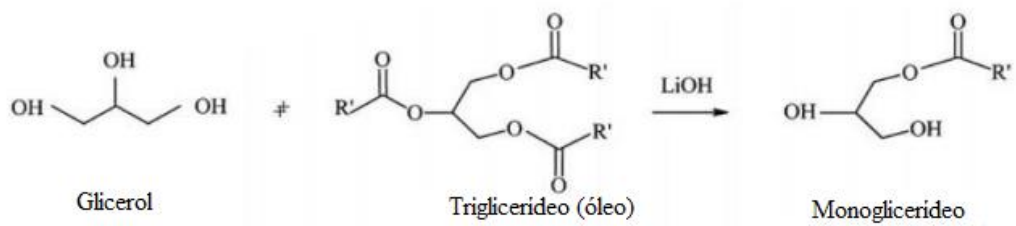
alcoólise-esterificação (ISLAM; BEG; JAMARI, 2014; NOSAL et al., 2015), processo popularmente conhecido como processo de monoglicerídeo (FAZENDA, 2009; HERNÁNDEZ-ESCOTO; LÓPEZ; ALVAREZ, 2010; UZOH; ONUKWULI; MADIEBO, 2015).

Os grupos funcionais presentes na cadeia polimérica podem resultar de duas formas, sendo a primeira uma polimerização por adição ou polimerização em cadeia. Nesta, os grupos funcionais do polímero são originados por monômeros com diferentes grupos funcionais e a reação se dá por meio da insaturação entre os átomos de carbono. A segunda é uma polimerização por condensação que ocorre em etapas e os grupos funcionais presentes na cadeia são, geralmente, resultantes do excesso de um dos monômeros, sob o ponto de vista estequiométrico (FAZENDA, 2009; STEVENS, 1999). A resina alquídica se dá pelo processo de polimerização por condensação.

A reação de alcoólise (Figura 7-(a)) é uma reação de transesterificação e é o que torna possível a utilização de óleos triglicéridos na produção de resinas alquídicas. Por tratar-se de uma reação de equilíbrio, quando utilizada a glicerina como polioliol obtém-se uma mistura de monoglicéride, diglicéride e glicerina – além de um resíduo de triglicéride. A alcoólise pode ser catalisada por ácidos e bases, sendo geralmente utilizados catalisadores metálicos, como o hidróxido de lítio, por exemplo. A reação ocorre em temperaturas que variam de 230 a 250 °C e dura aproximadamente 60 min, sendo controlada pela solubilidade do produto em metanol (FAZENDA, 2009; HARTMANN, 2011).

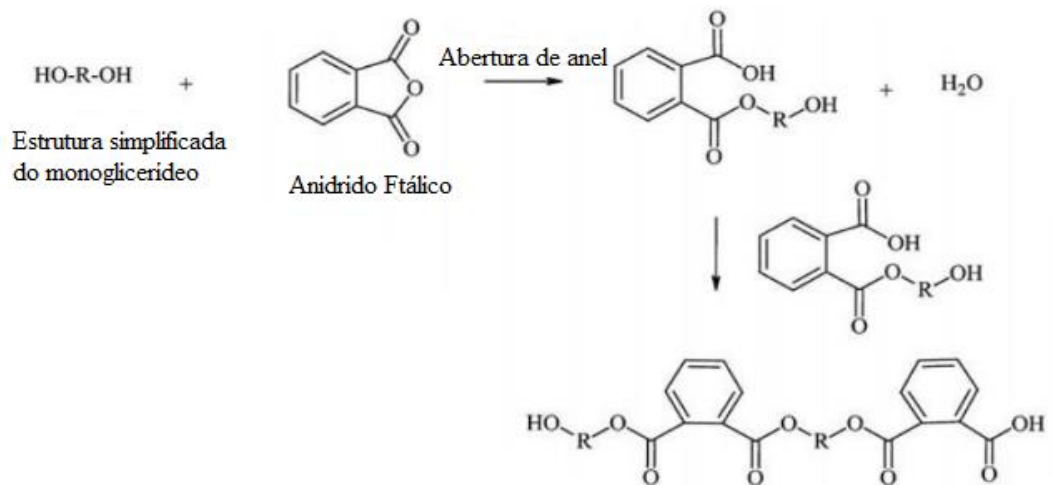
Após a etapa de alcoólise, um ácido, como anidrido ftálico, por exemplo, é adicionado ao produto resultante da reação para formar a resina alquídica via esterificação. A reação de esterificação (Figura 7-(b)) é conduzida entre 180 e 260 °C, é lenta e tem como um dos produtos a água – que é facilmente removida com uso de xileno, que se comporta como agente de arraste, removendo a água formada durante a reação por destilação azeotrópica (CARVALHO, 2016; HARTMANN, 2011). O fim da reação é determinado de acordo com parâmetros de acidez, ponto de gel e viscosidade (BARRIOS, 2008; DE BURUAGA et al., 2004; HERNÁNDEZ-ESCOTO; LÓPEZ; ALVAREZ, 2010).

Figura 7(a) – Reação de alcoólise entre o glicerol e o óleo, na presença do lítio como catalisador.



Fonte:(UZOH; ONUKWULI; MADIEBO, 2015).

Figura 7(b) – Reação de esterificação entre o monoglicerídeo resultante da alcoólise e o poliácido (anidrido ftálico).



Fonte:(UZOH; ONUKWULI; MADIEBO, 2015).

Ponto importante neste estudo, para a determinação da cinética de reação da resina alquídica são feitas algumas considerações para simplificar sua determinação, entre elas: considera-se tratar de uma reação homogênea e reversível; assume-se que a reatividade dos grupos funcionais iguais de um mesmo monômero polifuncional é a mesma; assume-se que a reatividade de um grupo de monômero polifuncional (iguais) independe se os outros estão ou não reagidos nesse momento e considera-se que a reatividade de um grupo funcional independe do tamanho do radical a que está ligado, ou seja, que sua reatividade não se altera à medida que o peso molecular aumenta (FAZENDA, 2009; FOGLER, 2008). Resumidamente, assume-se que a cinética de uma reação de polimerização por condensação é igual à das reações similares entre pequenas moléculas com os mesmos grupos funcionais. Ao considerar a poliesterificação de um diácido com um diol, exemplo recorrente desse tipo de polimerização, há uma diferença relevante na velocidade de reação quanto à presença ou não de catalisador, uma vez que o catalisador promove um caminho molecular diferente, o que, conseqüentemente, altera a

velocidade de reação (FOGLER, 2008). De acordo com a literatura, na ausência de um catalisador externo, sendo o próprio ácido que participa como monômero quem catalisa a reação, a cinética apresenta-se de terceira ordem. Por sua vez, na poliesterificação de um diácido com um diol com a presença de um catalisador, a reação apresenta-se de segunda ordem (AIGBODION, 1996; FAZENDA, 2009). A reação é de equilíbrio e a água formada deve ser retirada continuamente a fim de favorecer a formação do éster (VERONA, 2004). Sendo importante salientar que o caráter polimérico só é manifestado em altos valores de conversão (FAZENDA, 2009). Vale ressaltar que a cinética de reação da etapa da alcoólise é bastante complexa, chegando a ser considerado impossível o seu estudo de maneira científica (VERONA, 2004).

3.2 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE RESINAS ALQUÍDICAS

A produção de resinas alquídicas é realizada em reatores de tanque agitado por batelada (HERNÁNDEZ-ESCOTO; LÓPEZ; ALVAREZ, 2010), que tem como característica ser um reator de volume constante e de mistura perfeita, ter o tempo de reação como variável de projeto e operar em estado transiente (FOGLER, 2008). Estes reatores devem ter, acoplados a eles, equipamentos para promover o refluxo da destilação azeotrópica – condensador, decantador e tubulação de retorno – e evitar o equilíbrio da reação, favorecendo a reação direta para produção do polímero. Os reatores devem ainda ser providos de um agitador em eixo central, de uma entrada para gás inerte (a fim de expulsar o oxigênio presente e, assim, evitar a oxidação da resina), de um sensor de temperatura e de aberturas para adição de reagentes e coleta de amostras (HERNÁNDEZ-ESCOTO; LÓPEZ; ALVAREZ, 2010; VERONA, 2004).

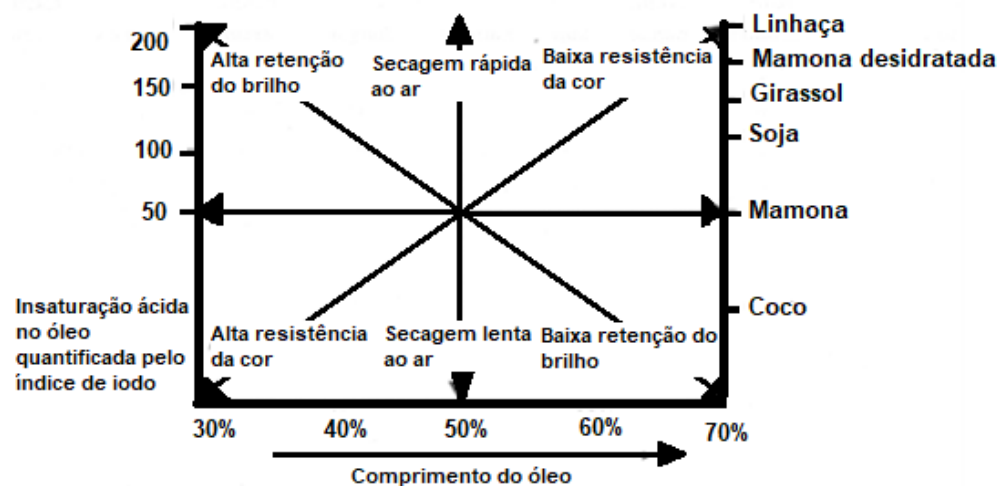
Reatores em batelada são amplamente aplicados na indústria de processos químicos, principalmente em processos que envolvem etapas químicas complexas, separação e purificação e para escalas de produção menores (geralmente abaixo de 10.000 toneladas/ano) (MALACARA, DANIEL, 2013; PLADIS; KIPARISSIDES, 2014). O controle de reatores de polimerização é desafiador pela complexidade dos mecanismos físicos e pela cinética da reação, o que, na maioria das vezes, está associado a questões de processo, como: alcance de alto rendimento de produção, ou seja, o aumento da conversão; minimização do tempo de lote e, conseqüentemente, maximização da produtividade; e o alcance da qualidade almejada para o produto da reação (HVALA et al., 2011).

3.2.1 Composição

Os reagentes mais utilizados industrialmente no processo de produção de resinas alquídicas são os óleos vegetais – provenientes de plantas oleaginosas, como o de soja, de coco – e seus respectivos ácidos graxos, os álcoois polifuncionais (sendo a glicerina amplamente utilizada, devido seu baixo custo, e o pentaeritritol, muito conhecido por sua elevada eficiência, porém alto custo) e os poliácidos, como o anidrido ftálico, maleico, etc (CARVALHO, 2016).

O óleo confere as insaturações necessárias para a reticulação do filme e, como citado anteriormente, o comprimento de óleo – teor de óleo (% em massa) da formulação da resina, apresentado sobre o teor de sólidos – presente na resina classifica as alquídicas como curtas (30 a 45%), médias (45 a 55%) ou longas em óleo (acima de 55%). A resina de óleo ou ácido graxo é o que determina a aplicação do polímero, uma vez que influencia em propriedades como brilho, flexibilidade e solubilidade. De forma geral, pode-se considerar que as resinas alquídicas com comprimento de óleo entre 30 e 50% são solúveis em hidrocarbonetos aromáticos e, acima disso, são solúveis em hidrocarbonetos alifáticos, sendo o mais comum a aguarrás mineral. Os óleos são classificados em três categorias principais: secativos, semi-secativos e não secativos – quanto maior o número de insaturações, maior a secatividade. O óleo de soja utilizado neste trabalho, caracteriza-se como um óleo semi-secativo, que tem como predominância os ácidos graxos linoleico e oleico (BARRIOS, 2008; HARTMANN, 2011; PILZ, 2016; VERONA, 2004). A figura 8 apresenta os efeitos do tipo e teor de óleo nas principais propriedades de uma resina alquídica.

Figura 8 – Efeitos do tipo e teor de óleo em resinas alquídicas.



Fonte: Do Autor, 2021.

Os polióis são, em geral, álcoois de funcionalidade 2 a 4, a indústria utiliza, principalmente, a glicerina, que desempenha um importante papel quando utilizada como reagente inicial durante a etapa de alcoólise, devido às características finais obtidas após a etapa de esterificação e produção da resina e, também, devido ao baixo custo da mesma, é um reagente fácil de manusear, tem boa oferta no mercado, é facilmente processada e permite a obtenção de alquídicas com boas propriedades. Um polioliol também muito utilizado é o pentaeritritol, que apresenta uma estrutura química tetrafuncional e, quando compara-se resinas alquídicas obtidas a partir do pentaeritritol com aquelas baseadas em glicerina, com o mesmo comprimento de óleo, é possível observar que resinas obtidas a partir do pentaeritritol apresentam características como maior viscosidade, dureza e resistência ao intemperismo, secagem mais rápida, menor flexibilidade e tendência ao amarelecimento, resistência química superior e brilho inicial mais alto, com maior retenção do mesmo. No entanto, o pentaeritritol apresenta a desvantagem do alto custo de mercado. Em geral, os polióis contribuem para a retenção de cor do filme, porém as demais propriedades como flexibilidade, resistência química e física, variam de acordo com a estrutura do polioliol (CARVALHO, 2016; HARTMANN, 2011; PILZ, 2016; VERONA, 2004).

Poliácidos: em geral, ácidos ou anidridos de funcionalidade 1 a 2, quando na forma de anidrido, a taxa de reação é mais elevada e menos água é removida da reação. O anidrido mais utilizado é o ftálico, em função da relação custo-benefício. Comparando o anidrido ftálico com o ácido ftálico, o último possui temperatura de fusão maior, o que acaba por queimar o óleo em temperaturas mais elevadas e ainda tem como desvantagem despende mais energia. A contribuição do poliácido na resina depende da estrutura química do mesmo, porém, geralmente, conferem dureza e resistência química ao polímero (BARRIOS, 2008; CARVALHO, 2016; HARTMANN, 2011; PILZ, 2016; VERONA, 2004).

3.2.2 Síntese do polímero alquídico

Um dos principais processos para a fabricação de resinas alquídicas é chamado de processo monoglicerídico, o qual se dá em duas etapas, em que na primeira ocorre a transesterificação (alcoólise) entre o óleo vegetal e o álcool polifuncional e a segunda corresponde à polimerização (condensação) com ácidos polifuncionais.

A primeira etapa do processo monoglicerídeo, a alcoólise, se faz necessária para converter o óleo em uma mistura de mono, di e triglicerídeos e ácidos graxos livres, solucionando a questão da baixa solubilidade que o óleo apresenta com o ácido polifuncional. Considera-se que a reação de transesterificação é suficiente e alcançou seu objetivo quando uma parte da mistura reacional se torna solúvel em três partes de metanol. A etapa de alcoólise é relativamente rápida, levando em torno de 1 hora para ser concluída. Após a alcoólise, ocorre a reação de condensação com os poliácidos funcionais, etapa caracterizada pela esterificação. Os polióis e poliácidos são adicionados ao meio reacional, a reação é conduzida sob agitação e em atmosfera inerte, à temperatura de 180-250°C. Há o subproduto água em formação conjunta com o éster (que deve ser removida do meio a fim de deslocar o equilíbrio da reação no sentido dos produtos, aumentando o grau de conversão) (BARRIOS, 2008; CARVALHO, 2016; HARTMANN, 2011; KAMMER, 2017; PILZ, 2016; RODRIGUES, 2012; WALTHER; STREHMEL; STREHMEL, 2018). A etapa de esterificação é mais lenta e leva em torno de 6 a 7 horas para sua conclusão, fato importante para a indústria resineira, uma vez que uma redução no tempo de produção da resina alquídica seria de grande interesse para o setor de produção.

3.2.3 Catalisador para a etapa de esterificação (policondensação)

Embora exista a necessidade de acelerar a etapa de esterificação da resina alquídica, há alguns empasses pelo caminho e certas artimanhas químicas e físicas não funcionam neste caso, como a elevação da temperatura de reação, por exemplo, que, embora acelere a reação, pode haver a formação de subprodutos não desejáveis, como polimerização e oxidação do óleo (causando aspecto mais escuro) e perdendo propriedades do produto (BARRIOS, 2008).

Embora não há conhecimento na literatura de catalisadores utilizados especialmente para a síntese de resinas alquídicas, há conhecimento de catalisadores para resinas poliésteres, um deles, muito conhecido, é o Fascat 4100, que consiste no ácido butilestanóico (BuSnOOH) e é muito utilizado na síntese de resinas poliésteres saturadas e insaturadas para catalisar reações de esterificação e policondensação em temperaturas entre 210 e 240 °C (PMC ORGANOMETALLIX, 2013). A utilização do Fascat 4100 aumenta muito a velocidade de reação de esterificação nas resinas alquídicas, o problema, porém, está em parar a reação de polimerização (enquanto o reator é resfriado) antes que o polímero alcance o ponto de gel – o

que é extremamente prejudicial às empresas, uma vez que o produto é perdido e pode acarretar prejuízos ao equipamento – ou adquira características fora de seus padrões pré-estabelecidos. O objetivo deste trabalho é, portanto, conseguir trabalhar com o catalisador Fascat 4100, reduzindo, assim, o tempo de síntese de uma resina alquídica média, sem prejudicar o produto final, conseguindo controlar a reação e sua conclusão.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os tópicos subsequentes trazem os materiais que foram utilizados no decorrer da pesquisa e os métodos utilizados.

4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Para a síntese da resina alquídica média foi utilizado um óleo de soja comercial, da marca Soya, o qual se encaixa nos parâmetros necessários (baixo teor de umidade e de Iodo). A glicerina foi utilizada como polioli e, para a etapa de alcoólise, fez-se uso do Lítio como catalisador, o reagente utilizado foi o Hidróxido de Lítio (LiOH), fornecido pela empresa Resicolor – a qual utiliza a mesma matéria-prima em sua produção –, por se tratar de um reagente que absorve com facilidade a umidade presente no ambiente, o Hidróxido de Lítio foi seco em um rotaevaporador da marca IKA Works, modelo RV 10 digital. Para a etapa de esterificação foi utilizado como poliácido o anidrido ftálico e o anidrido maleico, o último com um teor de apenas 0,8%, a fim de fornecer determinadas características à resina – os anidridos foram moídos em almofariz com pistilo de porcelana com o objetivo de facilitar sua inserção na abertura do balão através do funil. Os solventes xileno, tolueno e aguarrás, o polioli e os poliácidos escolhidos foram fornecidos pelo Laboratório de Processamento de Polímeros Avançados (LAPPA). Para a determinação do índice de acidez da resina foram utilizados reagentes como o indicador fenolftaleína (Proquímios); hidróxido de potássio 85% (Synth); metanol (Êxodo Científica); e etanol (Laboratórios Químicos Arvi S. A.). A viscosidade do polímero foi verificada com um viscosímetro dinâmico (BYK), que utiliza um conjunto de padrões de viscosidade Gardner de A – Z10. Para a determinação do ponto de gel da resina foi feito uso do equipamento de cure plate (Isolabor Omicron), modelo 130-01. O gás inerte utilizado durante a reação foi o argônio (Itaox).

Para o aquecimento do reator foi utilizada uma manta de 5 L, modelo 652 – classe 300. Para aquecimento da mistura durante a determinação do índice de acidez e o controle da temperatura dos padrões Gardner (a 25 °C) foram utilizadas duas chapas de aquecimento, ambas da marca Fisatom, modelo 502. Para os procedimentos que devem ser realizados durante o experimento, foi utilizada uma balança analítica, marca Marte, modelo AD2000, e, também, vidrarias em geral, como buretas, erlenmeyers, provetas, béqueres, vidro de relógio e balão. Já

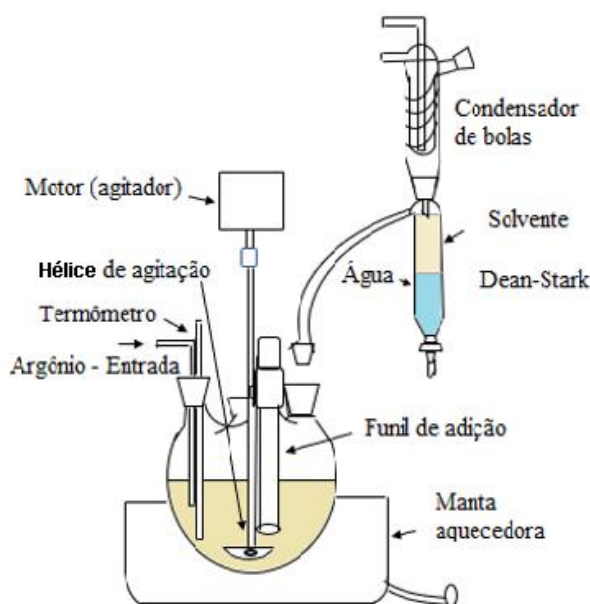
para o sistema de reação em batelada, foi feito uso de um termômetro de vidro com mercúrio da marca Incoterm, modelo 5006, com escala maior que 250 °C, de um condensador de bolas, de um balão (reator) com 4 entradas (2000 ml), um dean-stark, um agitador em eixo central marca Fisatom - modelo 713, um funil de vidro para inserção dos reagentes no balão, rolhas para o selamento do sistema e um tubo de metal para purga do gás inerte durante a reação.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Reação de síntese da resina sem o uso de catalisador para a etapa de esterificação

Inicialmente, o sistema foi montado, conforme ilustra a Figura 9. Todas as matérias-primas envolvidas na reação foram separadas e pesadas a fim de agilizar e facilitar o processo produtivo. Paralelamente, foram preparados todos os sistemas auxiliares responsáveis pelos parâmetros que caracterizam o fim da reação de polimerização da resina alquídica. São eles: o sistema de soluções para determinação do índice de acidez em resinas alquídicas; equipamento de *cure plate*, responsável pela determinação do ponto de gel do polímero; e conjunto de padrões Gardner, padrão responsável pela determinação de viscosidade em resinas.

Figura 9 – Sistema batelada para produção de resina alquídica em laboratório.



Fonte: Do Autor, 2022.

A determinação do índice de acidez se deu por titulação simples (neutralização) com hidróxido de potássio, expresso em mg (KOH)/mg (amostra). A solução de hidróxido de potássio foi preparada a 0,5 N em metanol, sendo a quantidade de KOH necessária para a solução determinada através da multiplicação da normalidade desejada pela massa molar do reagente e o volume de solução a ser preparado. Para a solução de solvente, utilizada para a diluição da amostra (resina), fez-se uma mistura de tolueno e etanol (99%) na proporção 1:1 em volume. Para o indicador fenolftaleína, foi elaborada uma solução 1% em etanol, consistindo em 1 g de fenolftaleína para cada 100 ml de etanol. O procedimento para a determinação da acidez do produto consistiu na pesagem de, aproximadamente, 2 g de amostra de resina, em seguida, foram acrescentados cerca de 25 g da mistura de solventes. Esperou-se total diluição da amostra, aquecendo quando necessário, a fim de acelerar o processo. Após a diluição completa, e o recipiente atingir 25 °C, foram adicionadas 3 gotas de fenolftaleína e homogeneizou-se o sistema. A amostra foi, então, titulada em solução de KOH 0,5 N até o ponto de neutralização. O processo foi repetido quatro vezes, até que a polimerização desejada foi alcançada. A determinação da viscosidade Gardner se dá pela comparação entre o deslocamento da bolha de ar que se forma dentro dos tubos contendo o fluido padrão e o tubo contendo a amostra. A avaliação em escala Gardner usa como referência a norma internacional ASTM D1545 (VERONA, 2004). Neste caso, a viscosidade é expressa por uma letra, referente ao padrão de viscosidade da amostra, seguindo a escala de A à Z – a viscosidade aumenta de A para Z, com Z sendo subdividido de Z1 a Z10. Os padrões ficaram em banho-maria com água na temperatura de 25 °C ± 1 °C. Este processo foi também realizado para a amostra, após pesar-se 10 g de amostra e completar a massa para 20 g com o solvente próprio para diluição (aguarrás). Então foi posta em tubos padrões de vidro transparentes, com linhas de referência e rolha de cortiça. Os tubos de Gardner consistem em uma série de tubos selados que contêm líquidos com viscosidade expressa em Stokes (St) e em segundos, com A5 igual a 0,005 St e Z10 equivalente à 1000 St (HARTMANN, 2011). A reação de esterificação do experimento foi acompanhada pela avaliação da viscosidade de Gardner.

O equipamento de *cure plate* foi ligado e mantido na temperatura de 200 °C. O teste tem como objetivo evitar o processo de gelificação, que ocorre quando o grau de conversão da esterificação atinge em torno de 80% e as hidroxilas secundárias já formadas reagem, unindo as cadeias formadas num processo de reticulação (BARRIOS, 2008). Se a reação não for

interrompida próxima do ponto de gel, o processo de polimerização continua sem controle, o produto é danificado e pode ocorrer, inclusive, a perda do reator.

Após a montagem de todo o sistema necessário para a produção da resina alquídica, deu-se início à reação. Para a reação de alcoólise foram pesados e inseridos no reator os reagentes óleo de soja (24,59%), glicerina (5,4%) e Hidróxido de Lítio (0,15%), todos na proporção necessária para a produção de 1 kg de resina. Após o carregamento dos três reagentes, em atmosfera de argônio, o sistema foi aquecido sob agitação até alcançar a temperatura de $255\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura em que o processo de alcoólise tem início. O sistema atingiu a temperatura após 60 min, aproximadamente. Após 80 minutos do início da reação de alcoólise, foi retirada a primeira amostra para teste, realizado em proveta graduada de 100 ml. A diluição em metanol, na proporção de 5:1 (5 partes de metanol para 1 parte de amostra), mostrou que a alcoólise já estava completa, pois não apresentava turbidez – análise visual. Foi coletado um volume de 3,2 ml de água do Dean Stark, esta água foi produzida durante a reação de alcoólise, sendo um subproduto comum dessa etapa da reação quando em pequena quantidade (é utilizado pelas indústrias como um indício de que a reação ocorreu de forma correta e dentro dos parâmetros).

Com o fim da reação de alcoólise deu-se início à segunda etapa, a reação de esterificação. O sistema foi resfriado para a temperatura de $210\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ e os demais reagentes foram carregados no reator. Os reagentes adicionados foram 4,45% de glicerina, 16,61% de anidrido ftálico, 0,8% de anidrido maleico. 1,44% de xileno foi adicionado ao Dean Stark, utilizado para refluxo (separando a água). O meio reacional foi então aquecido para a temperatura de $225\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ – temperatura ideal para o processo de polimerização deste tipo de resina (FAZENDA, 2009) – sendo mantido assim até o final do processo. Após atingir a temperatura necessária, a reação tem seu início, com formação de água como um dos produtos – a mesma sai turvada, o que se dá pelo contato com os ácidos e o xileno. O tempo e o volume de água formado foram monitorados com o propósito de determinar a cinética da reação. Foram retiradas um total de 4 amostras da resina durante a reação completa de esterificação, que durou cerca de 165 minutos, para os testes de índice de acidez, *cure plate* e viscosidade Gardner. Com base nos acompanhamentos destas propriedades, a primeira amostra foi retirada no tempo de 60 minutos (escolha feita com base no tempo escolhido por empresas locais), as amostras seguintes foram retiradas de acordo com o volume de água produzido pela reação, sendo a

segunda em 100 minutos de reação, a terceira em 156 minutos e a quarta, e última, em 165 minutos.

O processo de polimerização foi considerado completo ao fim do tempo de 165 minutos, quando o produto formado atingiu os valores especificados para a resina alquídica para o índice de acidez de $7 \pm 0,5$ mg KOH/mg amostra, viscosidade Gardner Z3/Z4 e cure plate de $0,48 \text{ min} \pm 0,03 \text{ min}$.

Os parâmetros utilizados para os testes são os utilizados por uma empresa local para a resina produzida. O índice de acidez foi determinado por meio das equações (1) e (2):

$$IA_1 = \frac{VG * 56,1N}{M} \quad (1)$$

$$IA = \frac{IA_1}{NV} \quad (2)$$

Onde IA é o índice de acidez da amostra em mg KOH/mg de amostra, VG é o volume de solução KOH gasto para a titulação (em L), N é a normalidade real da solução de KOH, M é a massa da amostra em gramas e NV é o número de não-voláteis da resina, para este produto NV é igual a 50, valor referente ao teor de sólidos desta resina.

4.2.2 Reação de síntese da resina com o uso de catalisador para a etapa de esterificação

4.2.2.1 Reação de síntese da resina com o uso de 1,2% de catalisador para a etapa de esterificação

Para o processo com o uso de catalisador, o sistema foi montado da mesma forma, conforme ilustrado na Figura 9. Paralelamente, foram preparados todos os sistemas auxiliares (responsáveis pelos parâmetros que caracterizam o fim da reação de polimerização da resina), bem como a separação dos reagentes envolvidos na reação, incluindo o catalisador escolhido – Fascat 410.

A determinação do índice de acidez, a solução de solvente – utilizada para a diluição da amostra (resina) –, a solução de fenolftaleína, o procedimento para determinação da acidez, a determinação da viscosidade de Gardner e do ponto de gel da resina (equipamento de *Cure*

Plate) foram todos elaborados seguindo o mesmo procedimento feito para a síntese da resina sem o uso de catalisador. Bem como o processo de produção, sendo os processos diferenciados pelo uso de um catalisador na fase de esterificação do polímero, o qual junta-se ao processo juntamente com os anidridos e a glicerina, após a etapa de alcoólise se dar por completa. A reação seguiu os mesmos parâmetros de temperatura e atmosfera (inerte).

Após o carregamento dos três reagentes envolvidos na reação de alcoólise (óleo, glicerina e LiOH), em atmosfera de argônio, o sistema foi aquecido sob agitação até alcançar a temperatura de $255\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$. O sistema atingiu a temperatura após 80 min, aproximadamente. Após 60 minutos do início da reação de alcoólise, foi retirada a primeira amostra para teste, realizado em proveta graduada de 100 ml. A diluição em metanol, na proporção de 5:1 mostrou que a alcoólise não estava completa, pois ainda apresentava certa turbidez – análise visual. Esperaram-se mais 30 minutos de reação e foi então coletada uma nova amostra. A segunda amostra foi diluída em metanol e provou que a reação de alcoólise estava completa. Foi coletado um volume de, aproximadamente, 4,1 ml de água do Dean Stark, esta água foi produzida durante a reação de alcoólise.

Com o fim da reação de alcoólise deu-se início à segunda etapa, a reação de esterificação, agora com o uso de um catalisador. O sistema foi resfriado para a temperatura de $210\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ e os demais reagentes foram carregados no reator. Os reagentes adicionados foram 4,45% de glicerina, 16,61% de anidrido ftálico, 0,8% de anidrido maleico e 1,2% do catalisador FASCAT 4100. 1,44% de xileno foi adicionado ao Dean Stark, utilizado para refluxo (separando a água). O meio reacional foi então aquecido para a temperatura de $225\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, sendo mantido assim até o final do processo. Após atingir a temperatura necessária, a reação teve seu início, com formação de água como um dos produtos – a mesma saiu turvada, o que se dá pelo contato com os ácidos e o xileno. O tempo e o volume de água formado foram monitorados com o propósito de determinar a cinética da reação com o uso de catalisador.

No entanto, a quantidade utilizada de catalisador foi em excesso, uma vez que a reação de polimerização se desenvolveu de forma rápida o suficiente para que ficasse difícil a medição dos parâmetros que indicam o fim da reação. Logo, a reação de esterificação foi interrompida, pois a chance de perda do reator era extremamente alta, uma vez que o ponto de gel do polímero seria alcançado antes mesmo de sua determinação e resfriamento do reator – o que impede que o processo continue. O polímero não chegou a se formar.

4.2.2.2 Reação de síntese da resina com o uso de 0,80% de catalisador para a etapa de esterificação

Todo o processo realizado para a reação de esterificação sem o uso de catalisador e com o uso de 1,2% de catalisador foi replicado. Inclusive, os sistemas auxiliares para a determinação do fim da reação. A reação seguiu os mesmos parâmetros de temperatura e atmosfera (inerte).

Após o carregamento dos três reagentes envolvidos na reação de alcoólise (óleo, glicerina e LiOH), em atmosfera de argônio, o sistema foi aquecido sob agitação até alcançar a temperatura de $255\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$. O sistema atingiu a temperatura após 75 min, aproximadamente. Após 60 minutos do início da reação de alcoólise, foi retirada a primeira amostra para teste, realizado em proveta graduada de 100 ml. A diluição em metanol, na proporção de 5:1 mostrou que a alcoólise estava completa, pois não apresentava turbidez – análise visual. Esperaram-se mais 30 minutos de reação e foi então coletada uma nova amostra. Foi coletado um volume de, aproximadamente, 3,8 ml de água do Dean Stark, esta água foi produzida durante a reação de alcoólise.

Com o fim da reação de alcoólise deu-se início à segunda etapa, a reação de esterificação com o uso de um catalisador. O sistema foi resfriado para a temperatura de $210\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$ e os demais reagentes foram carregados no reator. Os reagentes adicionados foram 4,45% de glicerina, 16,61% de anidrido ftálico, 0,8% de anidrido maleico e 0,80% do catalisador FASCAT 4100. 1,44% de xileno foi adicionado ao Dean Stark, utilizado para refluxo (separando a água). O meio reacional foi então aquecido para a temperatura de $225\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$, sendo mantido assim até o final do processo. Após atingir a temperatura necessária, a reação teve seu início, com formação de água como um dos produtos. O tempo e o volume de água formado foram monitorados com o propósito de determinar a cinética da reação. Foram retiradas um total de 3 amostras da resina durante a reação completa de esterificação, que durou cerca de 120 minutos, para os testes de índice de acidez, *cure plate* e viscosidade Gardner. Com base nos acompanhamentos destas propriedades, a primeira amostra foi retirada no tempo de 40 minutos – embora o tempo escolhido por empresas locais para a retirada da primeira amostra seja de 60 minutos, em 40 minutos já havia sido produzido um volume considerável de água –, as amostras seguintes foram retiradas de acordo com o volume de água produzido pela reação, sendo a segunda em 60 minutos de reação e a terceira, e última, em 120 minutos.

O processo de polimerização foi considerado completo ao fim do tempo de 120 minutos, quando o produto formado atingiu os valores especificados para a resina alquídica para o índice de acidez de $7 \pm 0,5$ mg KOH/mg amostra, viscosidade Gardner Z3/Z4 e cure plate de $0,48 \text{ min} \pm 0,03 \text{ min}$.

Os parâmetros utilizados para os testes foram os mesmos utilizados na resina produzida sem o uso de catalisador, que seguem os parâmetros utilizados por uma empresa local. O índice de acidez foi determinado por meio das equações (1) e (2).

4.2.3 Determinação da cinética de reação sem o uso de catalisador na etapa de esterificação

A reação estudada é uma reação homogênea e irreversível. A cinética química da reação foi determinada considerando excesso de poliálcool (glicerol) em relação ao poliácido (anidrido ftálico) utilizado – consideração que foi comprovada ao calcular-se as concentrações iniciais de ambos os reagentes.

Inicialmente, para a determinação da cinética de reação foi calculado o grau de conversão, que mensura o número de mols do reagente limitante que reagiram por mol de reagente limitante alimentado no sistema (FOGLER, 2008; LEVENSPIEL, 1999). A conversão, em um sistema de volume constante, pode ser expressa por meio da equação (3)

$$X = 1 - \left(\frac{C_{A0} - C_p}{C_{A0}} \right) \quad (3)$$

Onde a conversão do reagente limitante A é representada por X, C_{A0} é a concentração molar inicial de A no reator em mol.L^{-1} no tempo igual a zero e C_p é a concentração molar de água removida do reator em mol.L^{-1} no tempo t (FOGLER, 2008; LEVENSPIEL, 1999). A conversão foi calculada em relação à água produzida pela reação, por se tratar de uma reação equimolar.

Para a ordem de reação e a lei de velocidade utiliza-se o reagente limitante (A) como base de cálculo, neste caso, o poliácido anidrido ftálico. A velocidade de reação ($-r_A$) depende da temperatura e da composição – essa velocidade pode ser expressa pelo produto de uma constante de reação (k_A) e uma função das concentrações dos reagentes envolvidos. Uma

das formas mais comuns para a determinação da lei de velocidade e sua constante, utiliza-se o modelo de lei de potência, em que os expoentes das concentrações derivam do conceito de ordem de reação, representada na equação (4)

$$-r_A = k_A C_A^\alpha C_B^\beta \quad (4)$$

Onde $-r_A$ é a velocidade da reação em $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, k_A é a velocidade específica da reação, sendo que sua unidade dependerá da ordem de reação, C_A é a concentração da espécie A em $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, α é a ordem de reação em relação à espécie A, C_B é a concentração da espécie B em $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e β é a ordem de reação em relação a espécie B.

A relação estequiométrica das concentrações das espécies com o grau de conversão é dada pelas equações (5) e (6), respectivamente.

$$C_A = C_{A0}(1 - X) \quad (5)$$

$$C_B = C_{A0}(\theta_B - \frac{b}{a}X) \quad (6)$$

Onde:

$$\theta_B = \frac{C_{B0}}{C_{A0}} \quad (7)$$

E C_{B0} é a concentração molar inicial da espécie química B em $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, a e b são os coeficientes estequiométricos das espécies químicas A e B, respectivamente (FOGLER, 2008).

Para a análise dos dados cinéticos utilizou-se o método integral, que consiste em considerar uma ordem de reação e integrar a equação diferencial (equação 9) para modelar o sistema em batelada. Neste estudo, o método dos excessos também foi adotado, e, portanto, a equação (4) foi reescrita na forma da equação (8).

$$-r_A = k'_A C_A^\alpha \quad (8)$$

Onde: $k'_A = k_A C_B^\beta$.

Segundo (FAZENDA, 2009) e (AIGBODION, 1996), a reação de esterificação é considerada uma reação de segunda ordem em relação ao reagente limitante, portanto, a forma integral para a determinação da velocidade específica da reação é dada pela equação (9).

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = -k'_A \cdot t \quad (9)$$

Onde t é o tempo de reação em minutos.

4.2.4 Determinação da cinética de reação com o uso de catalisador na etapa de esterificação

A reação com o uso de um catalisador foi, também, considerada uma reação homogênea e irreversível. A cinética química da reação foi determinada considerando excesso de poliálcool (glicerol) em relação ao ácido (anidrido ftálico) utilizado.

Para o cálculo da cinética química foram utilizadas as mesmas fórmulas, com a base de cálculo sendo baseada na conversão da reação. Foi assim determinada a cinética de reação, sendo possível determinar o tempo de reação e a relevância do uso de um catalisador na esterificação da resina alquídica produzida.

4.2.5 Caracterização das resinas produzidas

Os produtos das reações produzidas foram analisados pela técnica analítica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em um equipamento da marca Shimadzu, modelo IRPrestige-21, o mesmo foi feito para uma amostra padrão de resina alquídica média utilizada por uma empresa da região.

As resinas alquídicas produzidas e a utilizada como padrão foram ainda caracterizadas quanto ao peso específico e teor de sólidos (não-voláteis). Todas tiveram determinadas características como peso específico e viscosidade (Gardner). Foram formuladas tintas utilizando as resinas produzidas e feita a caracterização quanto ao desempenho destas tintas em relação ao uso da resina padrão, levando em consideração parâmetros como peso específico, viscosidade, brilho e amarelecimento após teste de estabilidade, que segue a Norma ASTM D1849 (ASTM INTERNATIONAL, 2019).

O peso específico foi determinado de acordo com a Norma ASTM D1475, sendo expresso pela equação (10).

$$D_m = (W - w)/V \quad (3)$$

Onde D_m é a densidade da amostra em g.ml^{-1} , W é a massa total do sistema (picnômetro e amostra) em g, w é a massa do picnômetro em g e V é o volume em ml, (ASTM INTERNATIONAL, 2013).

O teor de sólidos das amostras foi determinado de acordo com a Norma ABNT NBR 8621, (ABNT, 2014).

Todas as caracterizações foram realizadas com o objetivo de comprovar que os ensaios reproduzidos em laboratório, para determinação dos parâmetros cinéticos e determinação do melhor caminho reacional para otimização de tempo de processo, possuem as mesmas propriedades e características que a resina padrão produzida por uma indústria local.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Monitoramento do experimento de síntese da resina alquídica sem o uso de catalisador

Na tabela 2 encontra-se o volume de água produzido pela reação de esterificação, sem o uso de catalisador, de acordo com o tempo de reação.

Tabela 2 - Tempo de reação e volume de água produzido.

| Tempo (min) | Volume de água formado (ml) |
|--------------------|------------------------------------|
| 0 | 0 |
| 15 | 9 |
| 23 | 14 |
| 28 | 16,8 |
| 32 | 18,8 |
| 35 | 19,6 |
| 38 | 20,4 |
| 41 | 21 |
| 44 | 21,2 |
| 47 | 21,6 |
| 50 | 22 |
| 53 | 22,2 |
| 57 | 22,6 |
| 60 | 23 |
| 64 | 23,2 |
| 72 | 23,4 |
| 80 | 24 |
| 90 | 24,8 |
| 100 | 25 |
| 140 | 25 |
| 156 | 25 |

Fonte: Do Autor, 2022.

Os dados da tabela 2 mostram, além do volume de água produzido ao longo da reação, a estagnação do volume produzido a partir de 100 minutos, embora a reação não seja considerada ainda finalizada. Isso ocorre porque no tempo de 100 minutos os monômeros do polímero já foram formados, e, a partir daí, há o aumento da cadeia (FAZENDA, 2009).

A tabela 3 apresenta os valores encontrados para as 4 alíquotas retiradas durante a reação de polimerização.

Tabela 3 - Valores dos testes realizados nas amostras de resina para determinação do fim da reação de esterificação sem o uso de catalisador.

| Amostra | Viscosidade Gardner (A5 – Z10) | Índice de acidez (mg KOH/ mg amostra) | Cure Plate (min) |
|---------|--------------------------------|---------------------------------------|------------------|
| 1 | O | 15,15 | 2,07 |
| 2 | V | 8,44 | 1,33 |
| 3 | Z3/Z4 | 7,77 | 1,03 |
| 4 | Z3/Z4 | 7,39 | 0,48 |

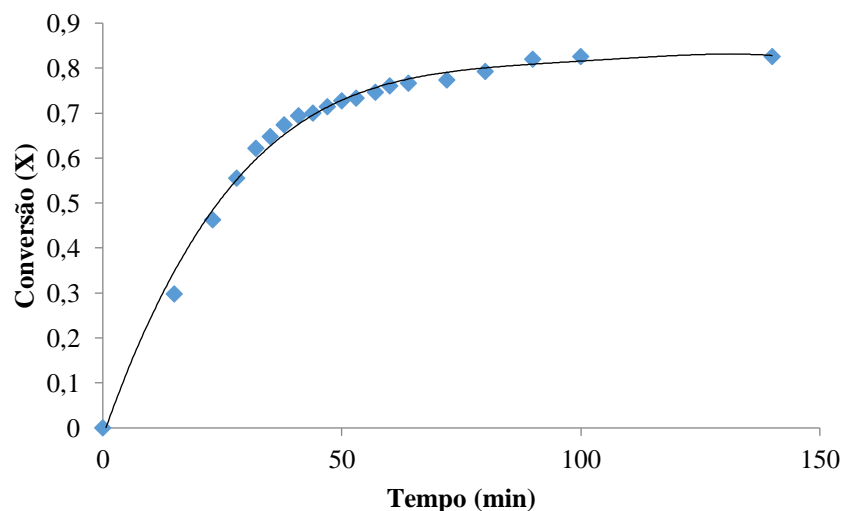
Fonte: Do Autor, 2022.

A tabela 3 mostra que o ponto de gel da resina, medido em tempo e fazendo uso do padrão utilizado por determinada empresa – ponto de gel alcançado em torno de 45 s – é o último parâmetro a ser alcançado, isso ocorre porque o ponto de gelificação é alcançado conforme a cadeia do polímero cresce, o que se dá após a formação dos monômeros (FAZENDA, 2009).

5.2 Cinética da reação de esterificação (sem catalisador)

A conversão da reação foi determinada com o uso da equação (3) através dos dados da concentração de água (C_p) apresentados na Tabela 2. O valor máximo de conversão foi de 83%. O comportamento do grau de conversão ao longo do tempo pode ser observado pela Figura 10.

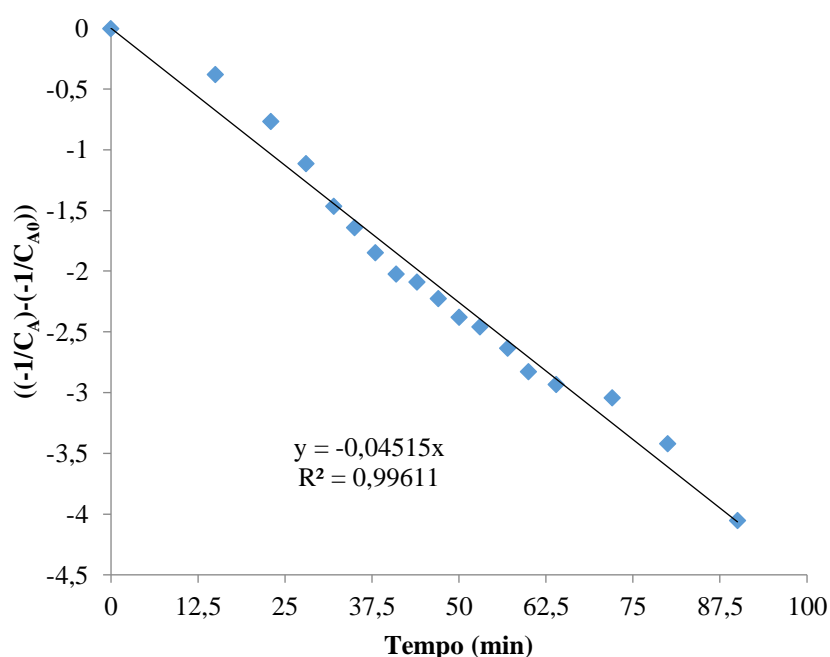
Figura 10 – Grau de conversão da reação de polimerização.



Fonte: Do Autor, 2022.

Com o valor de conversão conhecido foi determinada a concentração do reagente limitante ao longo do tempo da reação. Estes dados permitiram calcular o termo do lado esquerdo da equação (9). Assim, através de uma relação gráfica entre o termo do lado esquerdo da equação (9), no eixo y, e o tempo de reação, no eixo x, foi possível determinar o valor da velocidade específica da reação, k_A . Esta representação gráfica é mostrada na Figura 11.

Figura 11 – Determinação da velocidade específica da reação de polimerização.



Fonte: Do Autor, 2022.

O resultado apresentado pela Figura 11 indica um coeficiente de correlação linear, R^2 igual a 0,99611, mostrando que os dados representam uma cinética de segunda ordem. Outras ordens foram testadas, a fim de confirmar estes resultados, mas apresentaram valores de correlação inferiores a este. Portanto, o valor encontrado para a velocidade específica da reação, k_A , para a temperatura de $225 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ foi igual a $0,04515 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

5.3 Monitoramento do experimento de síntese da resina alquídica com o uso de catalisador

Na tabela 4 encontra-se o volume de água produzido pela reação de esterificação, com o uso de catalisador, de acordo com o tempo de reação.

Tabela 4 - Tempo de reação e volume de água produzido.

| Tempo (min) | Volume de água formado (ml) |
|--------------------|------------------------------------|
| 0 | 0 |
| 10 | 8 |
| 18 | 15 |
| 25 | 17,5 |
| 33 | 18,9 |
| 37 | 19,7 |
| 40 | 20 |
| 42 | 20,3 |
| 44 | 20,8 |
| 46 | 21 |
| 50 | 21,2 |
| 53 | 21,5 |
| 57 | 21,7 |
| 60 | 22 |
| 64 | 22,2 |
| 72 | 22,5 |
| 80 | 23 |
| 90 | 23 |
| 100 | 23 |
| 110 | 23 |
| 120 | 23 |

Fonte: Do Autor, 2022.

Os dados da tabela 4 mostram, além do volume de água produzido ao longo da reação, que o volume de água obtido como subproduto da reação para de ser produzido a partir de 80 minutos, embora a reação não seja considerada ainda finalizada. O que ocorreu porque no tempo de 80 minutos os monômeros do polímero já haviam sido formados, porém ainda estava ocorrendo o aumento da cadeia polimérica (FAZENDA, 2009).

A tabela 5 apresenta os valores encontrados para as 3 alíquotas retiradas durante a reação de polimerização.

Tabela 5 - Valores dos testes realizados nas amostras de resina para determinação do fim da reação de esterificação com o uso de catalisador.

| Amostra | Viscosidade Gardner (A5 – Z10) | Índice de acidez (mg KOH/ mg amostra) | Cure Plate (min) |
|----------------|---------------------------------------|--|-------------------------|
|----------------|---------------------------------------|--|-------------------------|

| | | | |
|---|-------|-------|------|
| 1 | O | 14,81 | 1,58 |
| 2 | W | 8,23 | 1,14 |
| 3 | Z3/Z4 | 7,22 | 0,46 |

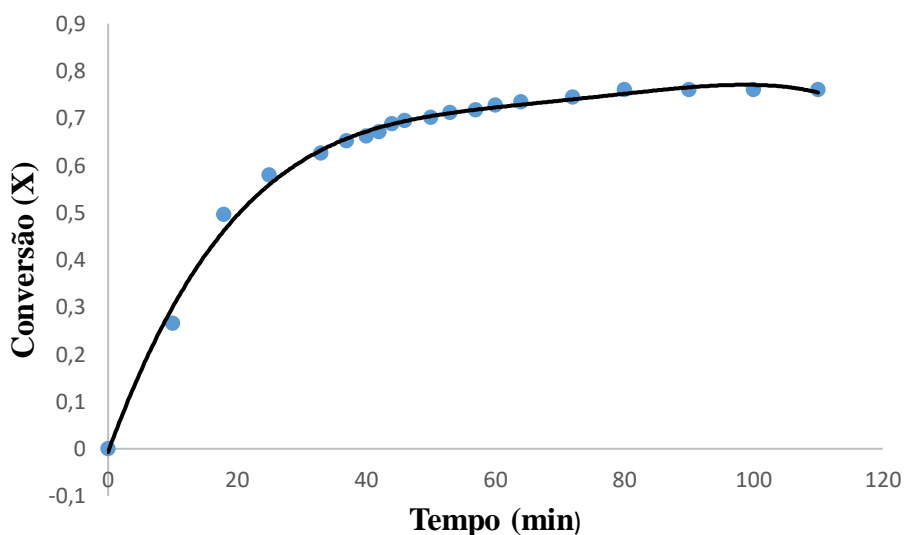
Fonte: Do Autor, 2022.

A tabela 5 mostra que o ponto de gel da resina, medido em tempo e fazendo uso do mesmo padrão utilizado por determinada empresa – ponto de gel alcançado em torno de 46 s – foi, também, o último parâmetro a ser alcançado, coincidindo com o processo de produção da mesma resina sem o uso de um catalisador (FAZENDA, 2009).

5.4 Cinética da reação de esterificação (com catalisador)

A conversão da reação com o uso de catalisador foi determinada com o uso da equação (3) através dos dados da concentração de água (C_p) apresentados na Tabela 4. O valor máximo de conversão foi de 76%. O comportamento do grau de conversão ao longo do tempo pode ser observado pela Figura 12.

Figura 12 – Grau de conversão da reação de polimerização com uso de catalisador.

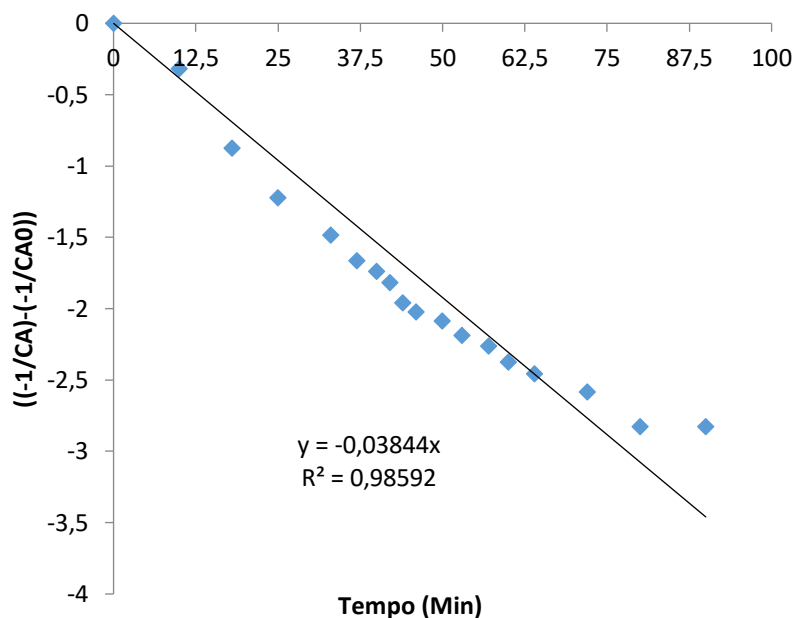


Fonte: Do Autor, 2022.

Com o valor de conversão determinado foi definida a concentração do reagente limitante ao longo do tempo da reação. Estes dados permitiram calcular o termo do lado esquerdo da equação (9). Assim, através de uma relação gráfica entre o termo do lado esquerdo

da equação (9), no eixo y, e o tempo de reação, no eixo x, foi possível determinar o valor da velocidade específica da reação, k_A . Esta representação gráfica é mostrada na Figura 13.

Figura 13 – Determinação da velocidade específica da reação de polimerização.



Fonte: Do Autor, 2022.

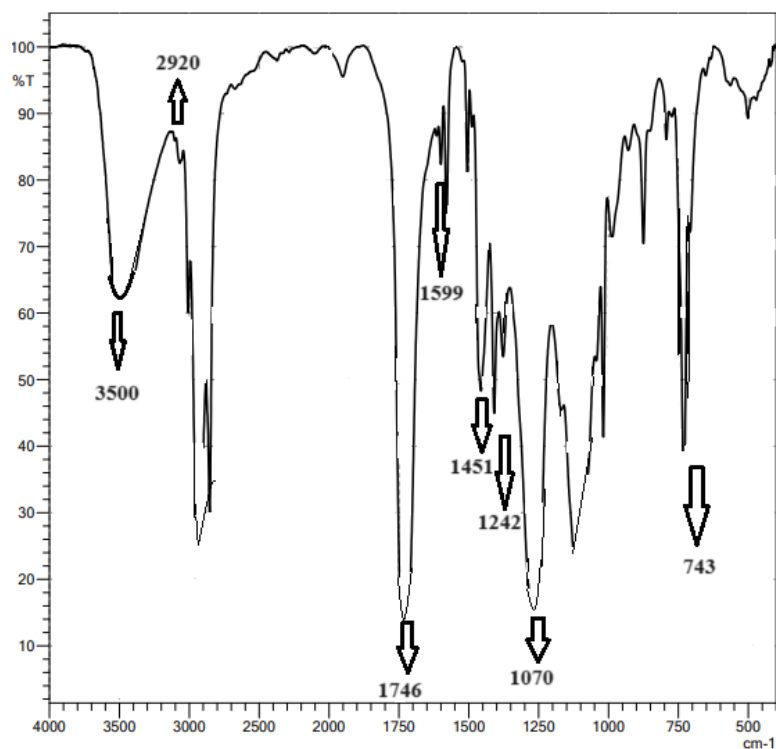
O resultado apresentado pela Figura 13 indica um coeficiente de correlação linear, R^2 igual a 0,98592, mostrando que os dados representam uma cinética de segunda ordem. Outras ordens foram testadas, a fim de confirmar estes resultados, mas apresentaram valores de correlação inferiores a este. Portanto, o valor encontrado para a velocidade específica da reação, k_A , para a temperatura de $225\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$ foi igual a $0,03844\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

Quando se fala em tempo, houve uma redução de 45 minutos no processo de esterificação, o que equivale a uma redução de, aproximadamente, 27% no tempo de polimerização. Levando em consideração que o sistema produtivo em escala industrial leva em torno de 7 horas de reação (etapa de esterificação), houve uma redução de, aproximadamente, 1,9 horas no processo produtivo.

5.5 Caracterização das resinas produzidas

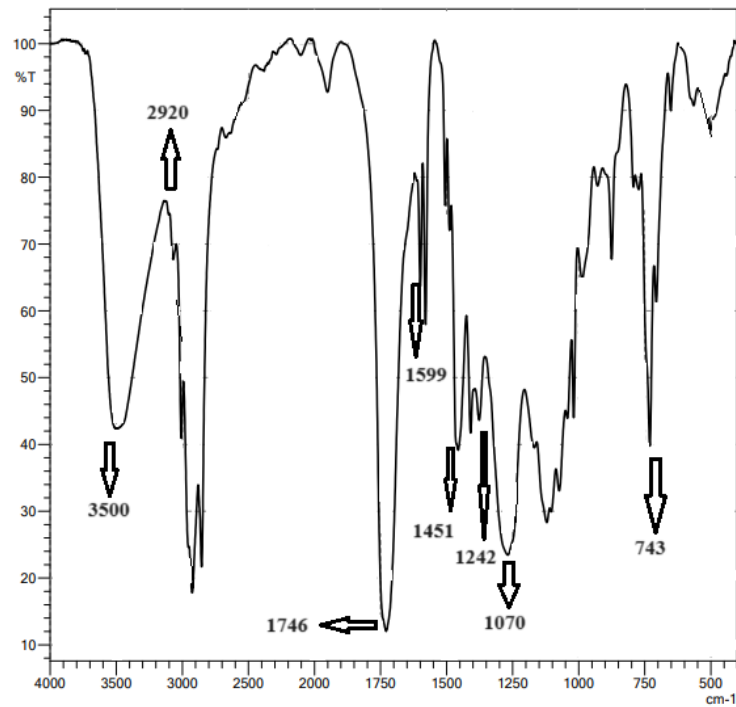
As resinas produzidas e a resina comercial considerada como padrão foram analisadas por técnica analítica de FTIR, o espectro de infravermelho das amostras é apresentado na figura 14, 15 e 16, respectivamente.

Figura 14 – Espectro de infravermelho da resina sem catalisador.



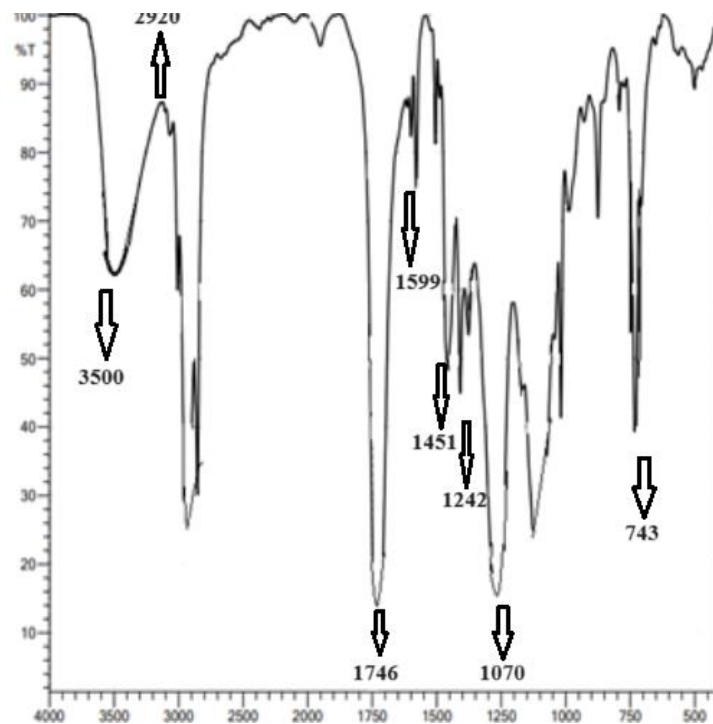
Fonte: Do Autor, 2022.

Figura 15 – Espectro de infravermelho da resina com catalisador.



Fonte: Do Autor, 2022.

Figura 16 – Espectro de infravermelho da resina comercial (padrão).



Fonte: Do Autor, 2022.

A banda em 3500 cm^{-1} é atribuída ao grupo OH (FLORES et al., 2019; ISLAM; BEG; JAMARI, 2014), em 2920 cm^{-1} verifica-se a presença de vibrações de alongamento

alifático C–H, enquanto o pico presente na faixa de 1746 cm^{-1} é característico da vibração de alongamento do grupo C=O (FLORES et al., 2019; ISLAM; BEG; JAMARI, 2014; NOSAL et al., 2015). Os anéis aromáticos presentes na cadeia do polímero são identificados no pico de 1600 cm^{-1} , já o pico de 1451 cm^{-1} corresponde à vibração da ligação C–H, (FLORES et al., 2019), enquanto as bandas identificadas de 1242 a 1070 cm^{-1} estão relacionadas ao alongamento das ligações C – O – C para compostos alifáticos e aromáticos, respectivamente (FLORES et al., 2019; ISLAM; BEG; JAMARI, 2014). O pico observado em 743 cm^{-1} indica a presença da vibração angular fora do plano de C–H de aromáticos (FLORES et al., 2019; ISLAM; BEG; JAMARI, 2014). O resultado dos espectros mostra que as resinas obtidas em laboratório são similares à resina padrão produzida por uma indústria da região, fato reforçado pela presença dos mesmos picos nos espectros.

O teste de teor de sólidos revelou um valor de, aproximadamente, 49% de não-voláteis para a resina alquídica produzida em laboratório sem uso de catalisador, um teor de não voláteis de 50% para a resina produzida em laboratório com uso de catalisador e um teor de, aproximadamente, 52% para a resina padrão. Valores correspondentes com a literatura (VERONA, 2004). A tabela 6 apresenta o peso específico encontrado para as resinas deste estudo, resina padrão e para as tintas produzidas a partir destas resinas, todas as amostras possuem valores dentro dos padrões admissíveis por uma empresa da região.

A viscosidade dos esmaltes sintéticos produzidos a partir das resinas apresentou valores iguais a 70 KU para a amostra realizada com a resina produzida em laboratório sem catalisador, 70 KU para a resina com catalisador e 75 KU para a amostra produzida com a resina padrão, indicando que o parâmetro viscosidade de Gardner foi determinado corretamente ao indicar o fim da reação de polimerização.

Tabela 6 – Peso específico das amostras produzidas e dos esmaltes sintéticos correspondentes.

| Amostra | Peso específico (g/cm^3) |
|----------------------------------|---|
| Resina sem catalisador | 0,90 |
| Resina com catalisador | 0,90 |
| Resina padrão | 0,90 |
| Esmalte – resina sem catalisador | 1,08 |
| Esmalte – resina com catalisador | 1,08 |
| Esmalte – resina padrão | 1,09 |

Fonte: Do Autor, 2022.

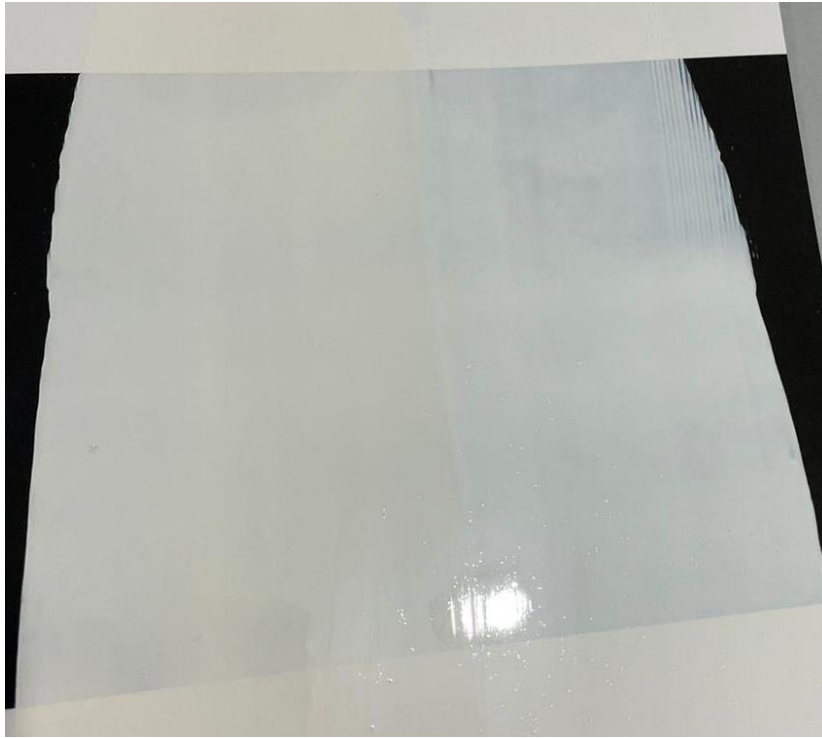
Os esmaltes sintéticos produzidos tiveram seus filmes aplicados assim que produzidos e após teste de estabilidade, a fim de determinar-se aspectos característicos como brilho e amarelecimento (análise visual). Os filmes são mostrados nas figuras 17, 18, 19, 20, 21 e 22.

Figura 17 – Filme de esmalte com resina padrão à esquerda e esmalte com resina com catalisador à direita.



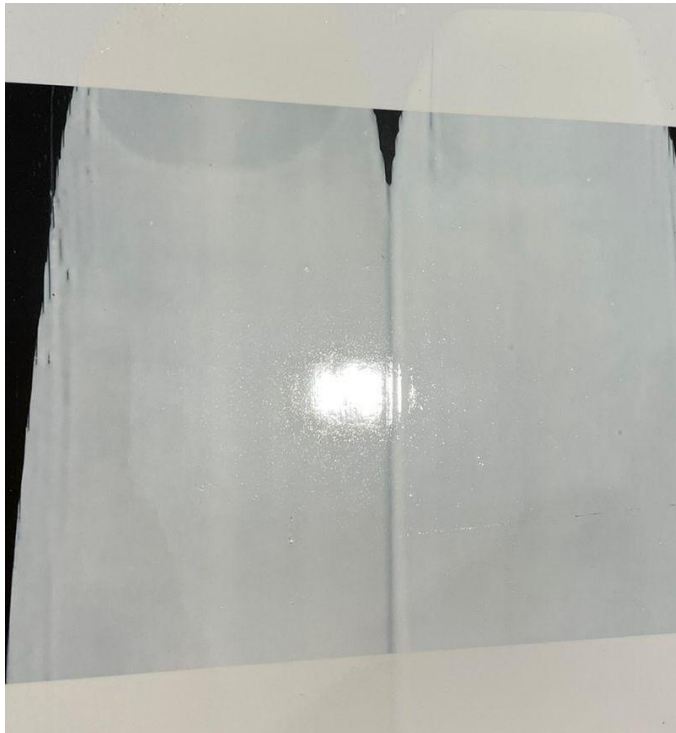
Fonte: Do Autor, 2022.

Figura 18 – Filme de esmalte com resina padrão à esquerda e esmalte com resina com catalisador à direita – após teste de estabilidade.



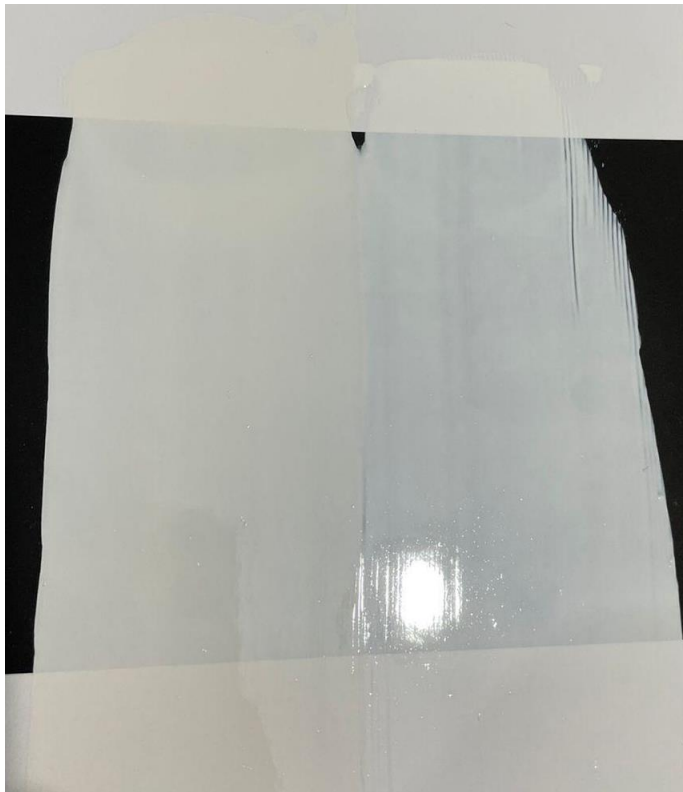
Fonte: Do Autor, 2022.

Figura 19 – Filme de esmalte com resina padrão à esquerda e esmalte com resina sem catalisador à direita.



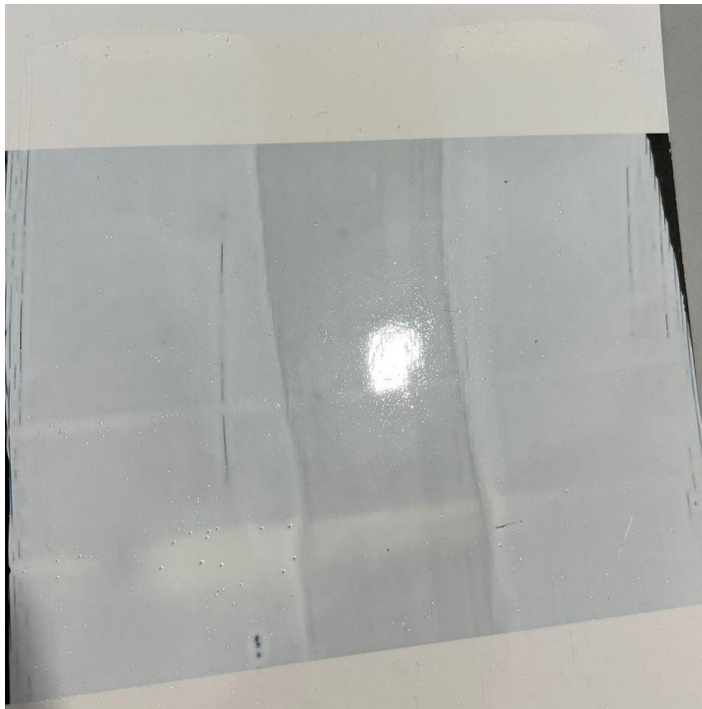
Fonte: Do Autor, 2022.

Figura 20 – Filme de esmalte com resina padrão à esquerda e esmalte com resina sem catalisador à direita – após teste de estabilidade.



Fonte: Do Autor, 2022.

Figura 21 – Filme de esmalte com resina sem catalisador à esquerda, resina padrão e esmalte com resina com catalisador, respectivamente.



Fonte: Do Autor, 2022.

Figura 22 – Filme de esmalte com resina sem catalisador à esquerda, resina padrão e esmalte com resina com catalisador , respectivamente – após teste de estabilidade.



Fonte: Do Autor, 2022.

A análise visual dos filmes produzidos com os esmaltes sintéticos indica que as tintas formuladas apresentaram brilho e amarelecimento compatível com a resina padrão. O amarelecimento é uma característica da resina alquílica, presente em todos os esmaltes sintéticos, devido à oxidação após exposição ao oxigênio atmosférico (NOSAL et al., 2015). As amostras produzidas em laboratório apresentaram um amarelamento menor que a amostra produzida com a resina padrão, o que, provavelmente, se deve ao processo de produção ou diferentes reagentes utilizados pelo fabricante.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi analisada a possibilidade da utilização de um catalisador de polímero poliéster na produção de uma resina alquídic média em óleo, um poliéster sintético.

Os resultados obtidos mostraram que é possível a inserção do catalisador FASCAT 4100 no processo produtivo da resina, tanto do ponto de vista técnico quanto do produtivo – no sentido da importância de acelerar o processo de produção.

As caracterizações realizadas nos produtos obtidos, bem como na resina padrão, demonstraram que o catalisador não interfere na qualidade do produto obtido, trazendo consigo apenas a vantagem na redução de tempo de processo, uma vez que reduz significativamente o tempo de reação.

Os espectros de infravermelho obtidos identificaram os principais picos comumente encontrados em resinas alquídicas médias e na resina padrão utilizada neste trabalho. Os testes de teor de não-voláteis, peso específico, viscosidade Gardner e viscosidade em unidade Krebs confirmaram que o processo produtivo desenvolvido obteve sucesso.

Contudo, estudos relacionados a ajustes composicionais – com o objetivo de definir qual a melhor proporção de catalisador que deve ser utilizada e sua correlação com o comprimento de óleo presente na resina –, ou mesmo de parâmetros como temperatura de reação, são necessários para se evitar qualquer problema de grandes proporções na indústria, uma vez que as reações de polimerização envolvidas na produção de resinas alquídicas, quando perdem o controle, podem acarretar na perda do reator e em prejuízo de produção, consequentemente, financeiro.

É fato que as reações realizadas em laboratório possuem divergências daquelas realizadas em escala industrial, devendo-se levar isto sempre em consideração, uma vez que o ambiente laboratorial possui maior controle sobre os sistemas utilizados.

O trabalho utilização de catalisador na reação de esterificação de resinas alquídicas médias demonstra viabilidade técnica para a utilização de catalisador de resina poliéster na produção de resina alquídic, necessitando apenas de ajustes composicionais e processuais, buscando sempre a melhoria e redução de tempo do processo produtivo industrial.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho mostrou resultados promissores para a utilização de um catalisador de resina poliéster no processo produtivo de resinas alquídicas médias. Melhorias de processo e novos experimentos são interessantes para o progresso da pesquisa, como os seguintes:

- Avaliar o comportamento da reação com diferentes quantidades de catalisador FASCAT 4100;

- Avaliar diferentes catalisadores, com base no princípio ativo do FASCAT 4100, com o objetivo de definir qual o melhor reagente a se utilizar no processo;

- Fazer maiores quantidades de lotes produzidos com o catalisador, objetificando buscar quaisquer variações do processo produtivo que ocorre em laboratório daquele que ocorre em indústria;

- Avaliar a viabilidade econômica do uso do FASCAT 4100 – bem como seu impacto econômico no meio produtivo, levando em consideração a redução do tempo de processo.

REFERÊNCIAS

ABNT. ABNT NBR 8621 - Tintas - Determinação do volume dos sólidos - Método de ensaio. p. 1–6, 2014.

ABRAFATI. **O SETOR DE TINTAS NO BRASIL**. Disponível em: <<https://www.abrafati.com.br/o-setor-de-tintas-no-brasil/>>.

AIGBODION, A. I. Kinetics of the Preparation of Rubber Seed Oil Alkyds. **Eur. Polym. J.**, v. 32, n. 9, p. 1105–1108, 1996.

ALVES, R. E. D. **ESTUDO DE FORMULAÇÕES DE TINTAS COMERCIAIS**. [s.l.] Universidade Federal Rural do Seminário, 2018.

ANGHINETTI, I. C. B. Tintas, Suas Propriedades E Aplicações Imobiliárias. **Curso de Especialização em Construção Civil**, p. 1–65, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **Pintura industrial – Terminologia**, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **Tintas para edificações não industriais - Terminologia** ABNT NBR 12554:2013, 2013.

ASTM INTERNATIONAL. D1475- Standard Test Method for Density of Liquid Coatings , Inks , and Related Products 1. p. 1–4, 2013.

BADIN, C. **Síntese e caracterização de polímero híbrido acrílico-alquídico produzido por polimerização em miniemulsão**. [s.l.] Universidade de São Paulo - USP, 2015.

BARRIOS, S. B. **Síntese de resinas alquídicas via catálise enzimática**. [s.l.] Universidade do Rio Grande do Sul, 2008.

CALLISTER JUNIOR, W. D. **Materials Science and Engineering**. 9. ed. [s.l.] Aptara, 2014.

CARVALHO, R. K. C. DE. **SÍNTESE DE RESINAS ALQUÍDICAS VIA ALCOÓLISE ENZIMÁTICA**. [s.l.] Centro Universitário FEI, 2016.

CASTRO, A. Resina poliéster : caracterização e estudo das condições de cura e propriedades mecânicas. **Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC**, p. 39, 2003.

COUTINHO, F. M. B.; DELPECH, M. C. Poliuretanos como materiais de revestimento de superfície. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 9, n. 1, p. 41–48, 1999.

DE BURUAGA, I. S. et al. Calorimetric Estimation of Viscosity and Acid Number in Alkyd Reactors. **IFAC Proceedings Volumes**, v. 37, n. 1, p. 601–606, 2004.

DE SILVA, S. H. U. I. et al. Effect of karawila (*Momordica charantia*) seed oil on synthesizing the alkyd resins based on soya bean (*Glycine max*) oil. **Progress in Organic Coatings**, v. 74, n. 1, p. 228–232, 2012.

DEIP, A. R. **ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO EM AÇO AISI 1020 UTILIZADO NA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA EMPREGANDO REVESTIMENTOS INTELIGENTES: INCORPORAÇÃO DE TROCADORES IÔNICOS DO TIPO HDL-BTA EM MATRIZ EPOXÍDICA**. [s.l.] UFPR, 2017.

DEYAB, M. A. et al. Synthesis and characteristics of alkyd resin/M-Porphyrins nanocomposite for corrosion protection application. **Progress in Organic Coatings**, v. 105, p. 286–290, 2017.

FAZENDA, J. M. R. **TINTAS - Ciência e Tecnologia**. 4. ed. São Paulo: Edgar Blücher Ltda, 2009.

FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO - FIESP. **Guia Técnico Ambiental Tintas e Vernizes - Série P+L**. São Paulo: [s.n.].

FIESP. **FATURAMENTO DA INDÚSTRIA DE TINTAS E VERNIZES CAI 4,9% EM 2019**. Disponível em:

<[FLORES, S. et al. Synthesis and characterization of sacha inchi \(*Plukenetia volubilis* L.\) oil-based alkyd resin. **Progress in Organic Coatings**, v. 136, n. August, p. 105289, 2019.](https://www.fiesp.com.br/observatoriodaconstrucao/noticias/faturamento-da-industria-de-tintas-e-vernizes-cai-49-em-2019/#:~:text=Em%2020%2C%20os%20dados%20indicam,R%24%208%2C407%20bilh%C3%B5es.>>.</p></div><div data-bbox=)

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 3. ed. Rio de Janeiro:

LTC, 2008.

GODFREY, O. O. et al. Alkyd resin from rubber seed oil/linseed oil blend: A comparative study of the physiochemical properties. **Heliyon**, v. 5, n. 5, p. 0–4, 2019.

GROSS, A.; BROCKMANN, H.; KOLLEK, H. Model studies on the cross-linking of epoxy resins with amines at room temperature. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 7, n. 1, p. 33–38, 1987.

HADZICH, A. et al. Effect of polyalcohols on the anticorrosive behaviour of alkyd coatings prepared with drying oils. **Progress in Organic Coatings**, v. 145, n. December 2019, p. 105671, 2020.

HARTMANN, D. **Resinas alquídicas base água emulsionadas por inversão de fase**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

HERNÁNDEZ-ESCOTO, H.; LÓPEZ, T.; ALVAREZ, J. Estimation of alkyd reactors with discrete-delayed measurements. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, n. 2, p. 698–707, 2010.

HOFLAND, A. Alkyd resins: From down and out to alive and kicking. **Progress in Organic Coatings**, v. 73, n. 4, p. 274–282, 2012.

HVALA, N. et al. Modelling, simulation and control of an industrial, semi-batch, emulsion-polymerization reactor. **Computers and Chemical Engineering**, v. 35, n. 10, p. 2066–2080, 2011.

ISLAM, M. R.; BEG, M. D. H.; JAMARI, S. S. Alkyd based resin from non-drying oil. **Procedia Engineering**, v. 90, p. 78–88, 2014.

KAMMER, E. H. **Influência de Resinas Alquídicas na Dispersão de Pigmentos**. [s.l.] Universidade do Extremo Sul Catarinense, 2017.

LEVENSPIEL, O. **Chemical Reaction Engineering**. 3. ed. New York, NY: John Wiley & Sons, Inc, 1999.

MALACARA, DANIEL, ET AL. Chapter 11: Basic Optical Systems and Simple Photographic

Lenses. In: **Optics & Laser Technology**. [s.l: s.n.], v. 35p. 449–488.

MATOS, M. **Uma visão química das Tintas Imobiliárias e sua questão ambiental**. [s.l.] UFSJ, 2017.

MILAGRES, K. I. **FORMULAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UMA RESINA EPÓXI COM MEMÓRIA DE FORMA**. [s.l.] Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, 2015.

NOSAL, H. et al. Synthesis and characterization of alkyd resins based on Camelina sativa oil and polyglycerol. **Progress in Organic Coatings**, v. 86, p. 59–70, 2015.

NUNES, N. V. **Pintura Industrial Aplicada**. 1. ed. Rio de Janeiro: Maity Comunicação e Editora Ltda, 1990.

PAULA, C. R. P. DE. **CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIURETANO DE ÓLEO VEGETAL COM MADEIRA DE Pinus taeda E FIBRAS DE Agave sisalana VEGETAL COM MADEIRA DE Pinus taeda E FIBRAS DE Agave sisalana**. [s.l.] Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2017.

PEREIRA, T. G. T. **Compósitos produzidos com resina poliéster e fibras de eucalipto tratadas termicamente**. [s.l.] Universidade Federal de Lavras - UFLA, 2016.

PILZ, C. F. **Emulsão alquídica: estudo do processo de inversão e do uso de um emulsionante biodegradável sobre as propriedades físico-químicas**. [s.l.] Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2016.

PINTO, E. R. P. **Estudo do Sistema Celulose Bacteriana - Poliuretana para a produção de novos compósitos**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista - UNESP, 2007.

PLADIS, P.; KIPARISSIDES, C. **Polymerization Reactors**. [s.l.] Elsevier Inc., 2014.

PMC ORGANOMETALLIX. **FASCAT ® 4100 Catalyst**, 2013.

RODRIGUES, D. M. DE C. F. DOS S. **Caracterização de Tintas Alquídicas por THM- GC-MS , FTIR in situ e FTIR-μS . Estudo da obra “ Francisco de Assis ” de Álvaro Lapa .** [s.l.] Universidade de Lisboa, 2012.

SALATA, R. R.; PELLEGRENE, B.; SOUCEK, M. D. Synthesis and properties of a high solids triethoxysilane-modified alkyd coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 133, n. April, p. 340–349, 2019.

SELIM, M. S. et al. Progress in Organic Coatings Robust alkyd / exfoliated graphene oxide nanocomposite as a surface coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 126, n. June 2018, p. 106–118, 2019.

SOGUKKANLI, S. et al. Hybrid film properties of the linseed oil based alkyd resin modified with glycidyl polyhedral oligomeric silsesquioxane. **Progress in Organic Coatings**, v. 124, n. September 2017, p. 175–184, 2018.

SOUZA, A. G. R.; GIANEZINI, M.; WATANABE, M. Panorama Do Setor De Tintas No Brasil: Mercado, Gestão E Tecnologias Para O Segmento De Tintas Imobiliárias. **Revista Gestão Inovação e Tecnologias**, v. 8, n. 3, p. 4430–4446, 2018.

STEVENS, M. P. **Polymer Chemistry: an introduction**. 3. ed. New York: Oxford University Press, Inc, 1999.

UZOH, C.; ONUKWULI, O.; MADIEBO, E. Kinetics of Castor Oil Alkyd Resin Polycondensation Reaction. **Journal of Chemical Engineering & Process Technology**, v. 06, n. 04, p. 07, 2015.

VERONA, C. **ESTUDO DO IMPACTO DA VARIABILIDADE DE RESINAS ALQUÍDICAS NAS PROPRIEDADES DE TINTAS**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.

WALTHER, S.; STREHMEL, B.; STREHMEL, V. Functionalization of an alkyd resin with (meth)acrylate groups for photoinitiated polymerization. **Progress in Organic Coatings**, v. 125, n. August, p. 316–324, 2018.

WANG, H. et al. Making alkyd greener: Modified cardanol as bio-based reactive diluents for alkyd coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 135, n. February, p. 281–290, 2019.