

ANÁLISE DE POLIÓIS E POLIÁCIDOS CONSTITUENTES DE RESINAS ALQUÍDICAS VISANDO CQ OU DESENVOLVIMENTO DE NOVOS POLÍMEROS PARA TINTAS BASE ÓLEO

DANIELE VASCONCELLOS OLIVEIRA¹, CARLOS RODOLFO WOLF²,
CENIRA CRISTINE VERONA³, DIONE SILVA CORRÊA⁴

RESUMO

A Killing S.A. Indústria de Tintas e Adesivos produz, em Novo Hamburgo, resinas alquídicas obtidas a partir de diferentes óleos vegetais e usadas na produção de tintas óleo. O presente trabalho visou o desenvolvimento de um método de análise qualitativa e quantitativa dos óleos presentes em resinas alquídicas. A metodologia envolveu a transesterificação destas resinas com álcool metílico, em meio ácido, seguida da análise dos ésteres metílicos formados por cromatografia gasosa em paralelo com a realização de outros ensaios, incluindo índice de iodo. O método, com algumas limitações, permite a determinação dos ácidos graxos, do comprimento de óleo da resina, dos poliácidos e pode ser aplicado ao controle de qualidade e/ou no aprimoramento e desenvolvimento de novos produtos.

Palavras-chave: resina alquídica, óleo, análise CG, polióis, poliácidos.

¹ Acadêmica do Curso de Química - ULBRA

² Professor - Orientador do Curso de Química/ULBRA
(crwolf@uol.com.br)

³ Química da Killing S.A. Indústria de Tintas e Adesivos

⁴ Professora do Curso de Química/ULBRA

ABSTRACT

The Killing S.A. Tintas e Adesivos produces, in Novo Hamburgo, alkyd resins obtained from different vegetable oils in order to formulate alkyd resin coatings. The present work describes the development of a method of qualitative and quantitative analysis of oils in alkyd resins. The methodology involves the transesterification of the alkyd resin with methanol and acid catalyst followed by the analysis of the methyl esteres formed by gas chromatography. In parallel with other evaluations, including iodine index of the resin, the method allows the determination of the fatty acids, oil type, oil/resin ratio and polyacids qualitative analysis. It has some limitations but can be applied to the control of quality and in the improvement of new products.

Key words: alkyd resin, oil, GC analysis, polyacid, polyol.

INTRODUÇÃO

Tinta é um produto constituído basicamente de resina ou binder, solventes, pigmento/cargas e aditivos. Trata-se de uma composição líquida, geralmente viscosa, constituída de pigmentos dispersos em um aglomerante líquido que, ao final do processo de secagem/cura, forma um revestimento aderente que confere cor e proteção a esta superfície. Entre as diferentes tintas existentes destaca-se o esmalte sintético que é uma tinta base óleo formulada com resinas alquídicas.^[1-5]

O termo alquídica origina-se do inglês *Alkyd*,

fusão das denominações *alcohol* + *acid*, e se refere quimicamente a poliésteres modificados por óleos e/ou ácidos graxos. As alquídicas são as principais resinas empregadas na formulação de tintas, mesmo com o surgimento de outros tipos de polímeros com melhor desempenho, acrílicos por exemplo. Se caracterizam pela excelente versatilidade, tanto no que se refere à composição monomérica de origem quanto na possibilidade ampla de reagir com outros polímeros. Quimicamente, todas as alquídicas são polímeros obtidos através da reação de polióis, poliácidos e óleos e/ou ácidos graxos, incluindo estruturas do tipo poliéster (Figura 1).^[1-5]

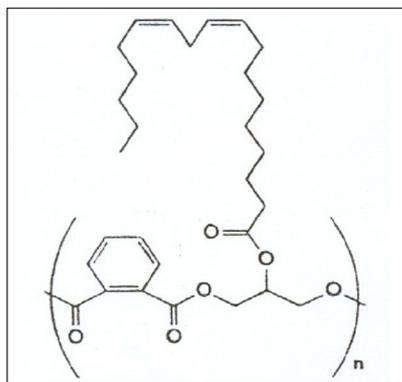


Figura 1 – Exemplo de uma macromolécula alquídica.^[6]

Os óleos vegetais naturais e gorduras são ésteres de elevada massa molecular, em torno de 880g/mol. São encontrados na forma de triésteres do glicerol, usualmente chamados de triglicerídeos de ácidos graxos, e diferem fisicamente pelo ponto de fusão: as gorduras são sólidas e os óleos são líquidos a temperatura ambiente. Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos de cadeia linear formada por átomos de carbono ligados diretamente entre si (ligação carbono-carbono) em um número que varia de 6 a 22

átomos, sendo industrialmente importantes os ácidos graxos com 10 a 18 átomos. A Figura 2 exemplifica uma molécula de triglicerídeo contendo dois tipos de ácidos graxos, um saturado e outro insaturado. A presença de ligação dupla na cadeia interfere na facilidade de compactação das moléculas de triglicerídeos, ocasionando uma redução do ponto de fusão da substância. Como resultado, os óleos que contêm uma certa concentração de ácidos graxos insaturados são líquidos.

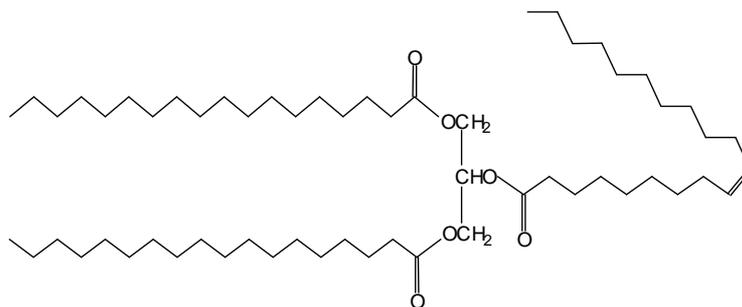


Figura 2 - Triglicerídeo Simples.

Os óleos representam 20% a 65% da composição monomérica das resinas alquídicas, e são responsáveis pelas propriedades e características mais importantes desta classe de polímeros. Sem os óleos, ou seja, sem os ácidos graxos, não existiriam, por exemplo, resinas alquídicas, sistemas resínicos alquídico-melamina e vernizes à base de óleo-resina.

O tipo e a quantidade de óleo ou de ácidos graxos usados na preparação das alquídicas determinam a aplicação destes polímeros nas diferentes tintas, esmaltes e vernizes. A classificação

do óleo com relação a sua secatividade é transferida para a resina alquídica, ou seja, óleos secativos originam resinas alquídicas secativas.⁶

Exemplos de propriedades afetadas pelos óleos e ácidos graxos são secagem, flexibilidade, retenção de cor e brilho, solubilidade e custo. A utilização adequada dos diversos tipos de óleos e teores permite obter polímeros e, conseqüentemente, filmes com propriedades diferenciadas. A Figura 3 mostra a relação existente entre teor e tipo de óleo, assim como a influência destas propriedades em uma resina alquídica.

Óleos					
Teor de Óleo	Comprimento em Óleo	Melhor		Melhor	
<30%	curta	dureza	↑	flexibilidade	↓
30-55%	média	secagem		compatibilidade	
>55%	longa	cor/brilho		solubilidade	
Tipo de óleo	Exemplos	Melhor		Melhor	
não-secativos	mamona, coco	flexibilidade	↑	dureza	↓
semi-secativos	soja, DCO	solubilidade		secagem	
secativos	linhaça	cor/brilho		solubilidade	

Figura 3 - Tipo e teor de óleos versus propriedades das resinas alquídicas

MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho visou o desenvolvimento de um método de análise qualitativa e quantitativa de óleos presentes em resinas alquídicas. As atividades experimentais foram realizadas na empresa Killing S.A. Tintas e Adesivos, unidade industrial de Novo Hamburgo, que produz resinas alquídicas a partir de diferentes óleos, as quais são empregadas na produção de tintas óleo ou esmalte sintético.

Neste sentido, procedeu-se à análise de qua-

tro amostras de resinas alquídicas com diferentes tipos de óleos: coco, mamona, soja e linhaça. Para determinar o tipo de óleo, as amostras foram transesterificadas com metanol em meio ácido (Figura 4), sendo que após a extração dos ésteres metílicos com solvente orgânico, os mesmos foram analisados por cromatografia gasosa (CG) utilizando coluna polar.^[7-8] O comprimento em óleo das resinas foi estimado indiretamente pelo índice de iodo, contando com a determinação do teor de não voláteis (NV) da resina.

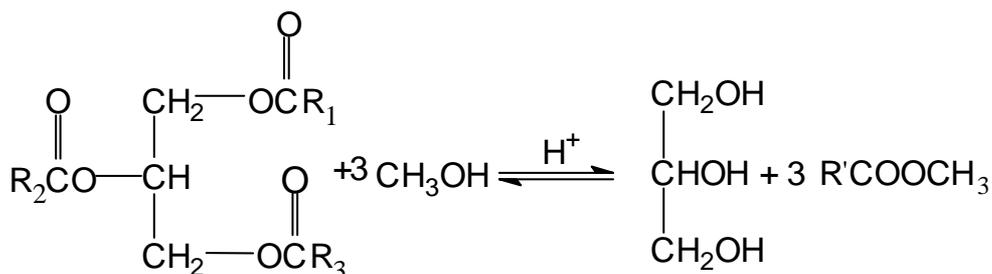


Figura 4 - Reação de transesterificação do óleo.^[9]

Destaca-se que para calcular o comprimento em óleo da resina em análise, faz-se necessário inicialmente a análise qualitativa do óleo constituinte da resina alquídica para obtenção

do índice de iodo teórico. Para fins de comparação, padrões dos óleos constituintes destas resinas foram analisados de forma similar.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados do trabalho foram divididos em termos de procedimento qualitativo, ou seja, análise por CG das resinas e do respectivo padrão de óleo, e quantitativo, o qual consistiu na determinação do índice de iodo de algumas resinas considerando o teor de NV destas.

Em termos da análise qualitativa, verificou-se que os valores teóricos dos ácidos graxos das resinas alquílicas analisadas,^[10] à base de óleo

de coco, mamona, soja e linhaça, foram semelhantes aos valores teóricos, validando a metodologia aplicada. O cromatograma da análise da resina alquílica (Figura 5) e a tabela com os resultados em termos de ácidos graxos da análise do óleo padrão e da resina alquílica (Tabela 1) são evidências da validade do método. Além disso, verifica-se um pico relativo ao ácido benzóico e outro relativo ao ácido ftálico, tempos de retenção de 1,975 e 6,218, respectivamente, o que é uma evidência que o método também pode ser empregado para análise de poliácidos.

Tabela 1 - Teor dos ésteres metílicos de ácidos graxos do óleo/resina de soja

Amostra	Óleo de Soja		Resina alquílica
	Teórico (%)	Prático (%)	
C16 Palmítico	11	13	13
C18 Esteárico	4	3	4
C18(9) Olêico	21	23	27
C18(9,12) Linolêico	55,5	51	51
C18 Linolênico (9,12,15)	8,5	10	5
Total	100	100	100

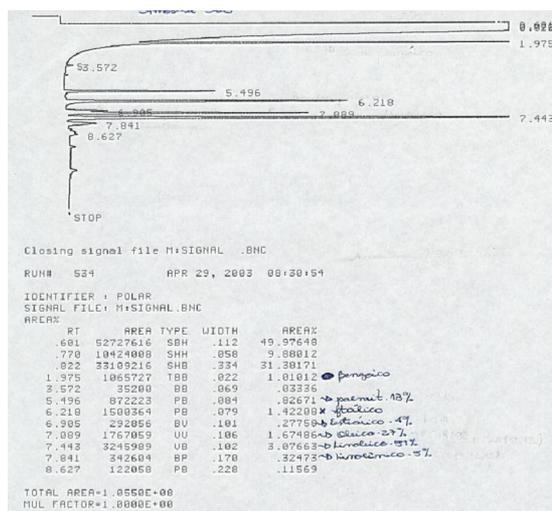


Figura 5 - Metil ésteres de ácidos graxos e poliácidos da resina alquílica de soja.

Em suma, observou-se que os teores dos ácidos graxos obtidos, tanto para os óleos como para as resinas, foram semelhantes aos valores teóricos. A pequena variação dos teores encontrados para os ácidos graxos referentes aos óleos, quando comparados aos valores teóricos, se dá devido tratarem-se de produtos naturais que podem ter diferentes origens e/ou erro experimental inerente. Também verifica-se certa variação apresentada para os teores dos ácidos graxos das resinas, uma

vez que estes não são iguais aos valores do óleo puro, tanto práticos como teóricos. Isto pode estar relacionado ao processo de síntese da resina.

Na Tabela 2, são apresentados os resultados práticos das análises de índice de iodo dos óleos de linhaça, soja, coco e mamona. Observa-se que os resultados teóricos para índice de iodo foram obtidos perante a média dos intervalos tabelados fornecidos pela literatura.

Tabela 2 - Índice de iodo teórico médio X Índice de iodo prático para os óleos

Óleo	I.I. teórico médio (g I ₂ / 100g amostra)	I.I. prático (g I ₂ / 100g amostra)	Erro relativo* (%)
Linhaça	180± 25	184	2
Soja	130± 10	126	3
Coco	9± 2	15	67
Mamona	86± 5	88	2

* Erro relativo obtido pela comparação com o valor teórico médio;

Através dos resultados obtidos, verificou-se a proximidade dos valores práticos frente aos teóricos, onde se obteve erro inferior a 5% para os óleos de linhaça, soja e mamona. Pelo resultado obtido para o óleo de coco, comprova-se que o índice de iodo pelo método Wijs não é seguro para óleos saturados, considerando a reação envolvida na iodometria por solução de Wijs. A absorção de iodo pelas insaturações, a ausência ou seqüência de ligações duplas, aumenta consideravelmente o erro do método, pois

qualquer interferência pode acarretar erro positivo, conforme observado.

Na Tabela 3, são apresentados os resultados práticos das análises do teor de não voláteis e índice de iodo encontrados para as resinas dos óleos de linhaça, soja, coco e mamona e os resultados de comprimento em óleo encontrados já comparados com os valores teóricos. Para cada amostra realizou-se três vias, sendo o resultado final a média destas três vias.

Resina alquídica analisada	NV (%)	I.I. teórico médio (mg I ₂ / g)	I.I. prático (mg I ₂ / g)	Comprimento de óleo		Erro (%)
				prático (%)	teórico (%)	
Linhaça	65	180	35	30	30	0
Soja	60	130	49	63	64	2
Coco	70	9	4	63	30	110
Mamona	70	86	20	27	28	4

Tabela 3 - Comprimento em Óleo prático X Comprimento em Óleo teórico

Através dos resultados práticos, verificou ser possível obter valores próximos aos teóricos, com erro inferior a 5% para os óleos de linhaça, soja e mamona. Novamente, verifica-se através do resultado obtido para o óleo de coco que o método Wijs não é reprodutivo para óleos saturados ou derivados deste.

CONCLUSÕES

A metodologia desenvolvida permite a análise qualitativa e quantitativa dos óleos de coco, mamona, soja e linhaça empregados na síntese de resinas alquídicas. A única limitação do método foi o resultado quantitativo do comprimento em óleo da resina de coco. Evidenciou-se também a possibilidade de analisar os poliácidos constituintes das resinas alquídicas.

No futuro pode-se aplicar o método desenvolvido, em paralelo com a saponificação da resina alquídica, para análise de polióis para caracterização completa da resina. Na continuidade do trabalho seria importante também estudos mais aprofundados para viabilizar o uso da metodologia na quantificação de óleos saturados ou derivados do mesmo. Sugere-se também uma melhor avaliação quantitativa do método, visando a obtenção do erro absoluto e relativo do mesmo.

O método pode ser aplicado no controle de qualidade de resinas alquídicas e/ou no estudo/ desenvolvimento de novos produtos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. WICKS, Z.W.; JONES, F.N.; PAPPAS, S.P. **Organic coatings** - Science and Technology. 2. ed. New York: Wiley-Interscience, 1992. v.1.
2. HARE, C.H. **Protective Coatings**. Copyright, 1994.
3. FAZENDA, J.M.R. **Tintas e vernizes** - Ciência e Tecnologia. 1. ed. São Paulo: Abrafati, 1993.
4. PATON, T.C. **Alkyd Resin Technology**. 1. ed. New York: John Wiley & Sons, 1954.
5. DICIONARY of Scientific and Technical Terms. 2. ed. New York: Editora Mc Graw Hill, 1978.
6. MENEGHETTI, S.M.P. **Estudo catalítico da polimerização oxidativa em sistemas alquídicos** - Utilização do modelo óleo de linhaça. 1996. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996.
7. TRANCHANT, J. et al. **Practical manual of chromatography**. New York: Elsevier Publishing Company, 1969.
8. CIOLA, R. **Fundamentos da cromatografia a gás**. 2. ed. rev. e ampl. São Paulo, Editora Edgard Blücher Ltda, 1985. 247p.
9. SOLOMONS, T. W. G. **Química Orgânica**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., [s.d.]. 2v.
10. SWERN, D. **Bailey's industrial oil and fat products**. 4. ed. New York: John Wiley & Sons, 1979.