

PRÊMIO METANOR/COPENOR DE QUÍMICA Trabalhos Premiados 1985

A Metanor S.A. – Metanol do Nordeste e a Copenor – Cia. Petroquímica do Nordeste instituíram, em 1985, o PRÊMIO METANOR/COPENOR DE QUÍMICA destinado a estudantes do último ano de Química, Química Industrial e Engenharia Química, de todo Brasil.

A iniciativa de caráter educacional e sem fins lucrativos tem por objetivo estimular o incentivo e desenvolvimento de pesquisas tecnológicas no País e conta com o apoio do Conselho Federal de Química-CFQ de da Associação Brasileira da Indústria Química e de Produtos Derivados – ABIQUIM.

Sob o tema “O uso do pentaeritritol na fabricação de resinas fenólicas”, classificaram-se dois trabalhos em primeiro lugar, em 1985, sendo um da Universidade Federal da Bahia (BA) e o outro do Centros Integrados de Ensino Superior Farias Brito, de Guarulhos (SP).

Os trabalhos foram avaliados por sua objetividade, clareza e viabilidade de aplicação industrial, através de uma comissão julgadora, formada por:

- Rubens Gomes, Diretor da Assoc. Bras. Ind. Quím. e de Prod. Derivados – ABIQUIM.
- Pérsio de Souza Santos, Vice-Presidente do Conselho Federal de Química – CFQ.
- Roberto Ferraiuolo, Presidente do Sindicato de Tintas e Vernizes do Est. de São Paulo.
- Felipe Fiasco, Presidente do Sindicato da Ind. de Resinas Sintéticas no Est. de S. Paulo.
- Antonio Prestefelippe Neto, Vice-Presidente da Tintas Renner S.A.
- Jorge M.R. Fazenda, Gerente Técnico da Tintas Coral S.A.
- Richard Hoene, Gerente da Divisão de Pesquisa, Desenv. e Proc. da Glasurit do Brasil Ltda.
- Carlos E. Ortiz, Gerente Geral de Tecnologia da Tintas Ypiranga Ltda.
- Aldo Carneiro Jr., Diretor da Metanor S.A. – Metanol do Nordeste.
- Antonio Carlos de C. Aquino – Diretor da Copenor-Cia. Petroquímica do Nordeste

O USO DE PENTAERITRITOL NA FABRICAÇÃO DE RESINA ALQUÍDICAS

Aluno: José Roberto da Silva
Professor Orientador: Constantino Trufem Filho
Colaborador: João Luiz da Silva Filho
Instituição de Ensino: Centros Integrados de Ensino Superior Farias Brito – Guarulhos (SP)

RESUMO

Resinas alquídicas, além de todos os sistemas subseqüentes utilizados em tintas, são processados usando-se uma grande porcentagem de derivados de petróleo, especialmente os solventes. Estes solventes, além de inflamáveis e poluentes, possuem custos que tenderão a valores inadequados, à medida que a escassez do petróleo tornar-se cada vez mais sensível. Além disso, o Brasil ainda não é autosuficiente em petróleo. Assim, é de interesse extraordinário a obtenção de um sistema de pintura que utilize água como solvente. Com tal preocupação processou-se uma resina alquídica solúvel em água usando-se o pentaeritritol como fonte de hidroxilas.

Para modificar a resina alquídica optou-se pelo óleo de mamona desidratada, usando-se um teor de 30%, prevenindo-se, assim, uma boa solubilidade em água-aliada a boas dispersabilidade e umectabilidade de pigmento, quando do seu uso em tinta.

Para que o sistema fosse curado a estufa, considerou-se de interesse fixar o índice de hidroxila em 100 mg de KOH por grama. O anidrido trimelítico, usado como fonte de grupos ácidos, contribui para a distribuição de grupos carboxílicos ao longo da molécula da resina alquídica. Procurou-se deixar 1/3 de equivalentes ácidos livres. O índice de acidez final ficou entre 45 e 55 mg de KOH por grama. Valores menores reduziram a polaridade e prejudicaram a solubilidade em água, ao passo que valores maiores aumentaram muito a polaridade e, assim, o sistema ficou muito sensível a água, não permitindo muita adição de água.

Nos cálculos matemáticos, a constante alquídica foi fixada em 0,990. Assim, obteve-se viscosidade, índice de acidez e sólidos adequados.

A resina alquídica foi processada em 3 fases. Na primeira, efetuou-se a reação de alcoólise entre o óleo e o pentaeritritol, utilizando-se um ácido de Lewis (Li⁺) como catalisador. Na segunda fase, poliesterificou-se o sistema com anidrido ftálico até índice de acidez 10 mg de KOH por grama. Na terceira fase, poliesterificou-se a resina, usando-se o anidrido trimelítico, até índice de acidez adequado.

Para neutralizar a acidez e aumentar a polaridade, escolheu-se a trietilamina, devido à sua disponibilidade e volatilidade, além de ser terciária.

O cosolvente escolhido foi o n-butilglicol. Esta matéria prima possui em sua estrutura uma parte polar e uma apolar. O lado apolar seria útil para associar com pontos apola-

res da resina alquídica, enquanto que o lado polar contribuiria para associação com pontos polares da resina e com o solvente água.

Usando-se esta resina na formulação de tinta, obteve-se resultados excelentes em termos de características físicas e de resistência química e física.

A tinta suportou uma ótima diluição de água. Sua aplicabilidade à revolver não mostrou qualquer tipo de problema.

Assim, conseguiu-se obter, com grande sucesso, uma resina alquídica solúvel em água usando-se o pentaeritritol como poliol.

1 – INTRODUÇÃO

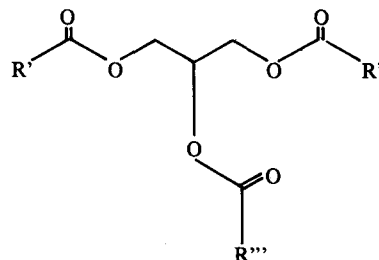
Resina alquídicas convencionais, amplamente utilizadas em fabricações de tintas e vernizes, usam solventes derivados de petróleo em suas composições.

Estes solventes, além de inflamáveis e poluentes, possuem custos que tenderão a valores inadequados à medida que a escassez de petróleo, recurso não renovável, tornar-se aparente. Assim, as preocupações com segurança, com poluição do meio ambiente e com custos altos futuros mostram ser de interesse extraordinário a obtenção de um sistema baseado em água como solvente. Assim, o nosso objetivo neste trabalho dirigiu-se para a obtenção de uma resina alquídica solúvel em água, formulada com pentaeritritol.

2 – DESCRIÇÃO TEÓRICA

2.1 – Resinas Alquídicas

Resinas alquídicas são poliésteres modificados com ácidos graxos de óleos vegetais. A fórmula genérica das moléculas destes óleos (triglicéridos) é descrita no esquema 1.



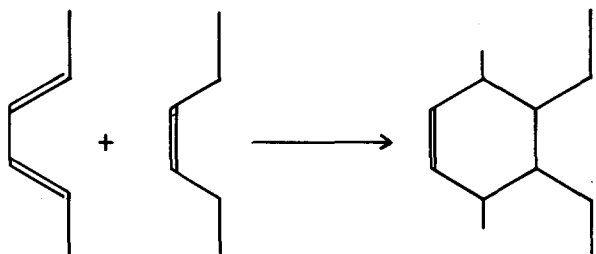
Esquema 1

Os óleos mais usados para as modificações de resinas alquídicas são os de soja, coco, mamona, mamona desidratada, linhaça, oiticica e tungue. Para introduzir a molécula de triglicérido em uma molécula de poliéster é necessária uma reação prévia de transesterificação denominada alcoólise. Esta reação é feita com quantidades adequadas de óleo e de poliol na presença de catalisador e ajudada por calor. O objetivo de tal reação é a obtenção do monoglicérido.

A reação de alcoólise, feita nas condições ideais forma, entretanto, aproximadamente 60% de monoglicérido. O restante é constituído de diglicérido e, eventualmente, óleo não transesterificado.

Os monoglicéridos e os diglicéridos possuem grupos hidroxílicos e, portanto, atuam como álcoois na segunda fase do processo de fabricação da resina alquídica (poliesterificação). Convém ressaltar que o óleo de mamona é um óleo que possui moléculas hidroxiladas. Assim, este óleo pode ser usado diretamente no processo de poliesterificação. Neste caso, o óleo de mamona atua como poliol.

Uma outra reação que ocorre durante o processo de fabricação de uma resina alquídica é a reação de Diels-Alder entre moléculas de ácido graxo, que contenham em suas estruturas ligações duplas conjugadas. (esquema 2). Esta reação dimeriza o ácido graxo e, assim, atua no sentido de aumentar o peso molecular do polímero.



As resinas alquídicas são processadas até atingir-se um ponto idealmente estabelecido de sólidos, viscosidade e acidez.

As principais matérias-primas utilizadas nos processamentos de resinas alquídicas são:

ÓLEOS: mamona crú, mamona desidratada, soja, coco, etc.

ÁLCOOIS: pentaeritritol, trimetilpropano, glicerina.

ÁCIDOS: anidrido ftálico, ácido benzoico, anidrido maleico.

SOLVENTES: xilol, solvesso 100, aguarraz etc.

CATALISADORES: octoato de lítio, chumbo etc.

Não se deve esquecer, entretanto que existem vários outros modificantes que dão características especiais a resina alquídica. Entre esses modificantes destacam-se o breu, resinas fenólicas, estireno, etc.

Convém aqui fazer um destaque especial ao pentaeritritol. Esta matéria-prima é, sem dúvida, de grande interesse, como uma das alternativas de poliol para a fabricação de resina alquídica. O pentaeritritol técnico consiste de uma mistura de 80 a 88% de monopentaeritritol e 12 a 20% de dipentaeritritol.

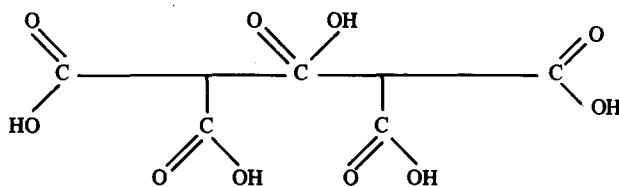
Esta mistura é interessante devido à formação de um "eutético" que baixa o ponto de fusão da matéria-prima.

A escolha do poliol, o pentaeritritol desperta grande interesse devido, principalmente a sua alta funcionalidade e seu peso equivalente baixo. O seu uso é fundamental para resina alquídica em óleo. Existe, entretanto, alguma dificuldade no uso de pentaeritritol em resinas alquídicas curtas em óleo.

A alta funcionalidade do pentaeritritol pode, entretanto, ser reduzida pelo uso de ácido benzóico, glicóis, ou até pelo uso de formaldeído que forma cetais com o pentaeritritol.

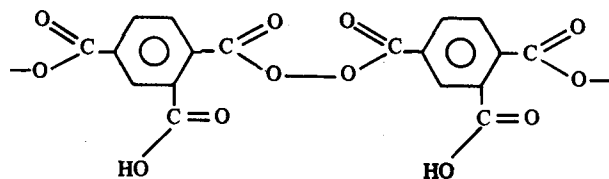
2.2 - Resinas Alquídicas Solúveis em Água

Resinas alquídicas torna-se solúveis em água quando possuem polaridade alta. Esta polaridade alta pode ser conseguida através de alto índice de acidez neutralizado por composto nitrogenado (amina ou amônia) e através de alto índice de hidroxila. A alta polaridade deve ser homoganeamente distribuída em toda a molécula do poliéster. Assim, os grupos ácidos, deverão ter a sua correta e simples distribuição de acordo com o que pode ser visto no esquema 3.



Esquema 3

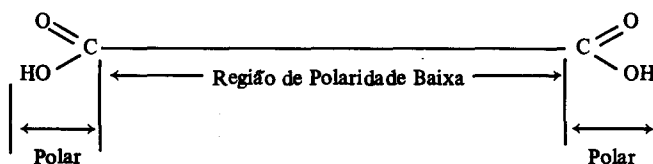
Para conseguir-se tal distribuição é fundamental o uso do anidrido trimelítico que possui três grupos ácidos por molécula. O anidrido trimelítico deve, idealmente, reagir em duas posições, deixando um grupo carboxílico livre por molécula (esquema 4).



Esquema 4

Uma outra alternativa para triácido poderia ser o ácido cítrico.

A utilização de anidrido ftálico, de funcionalidade 2, como "única" fonte de grupos carboxílicos formaria moléculas com grupos ácidos em fim de cadeia. Esta molécula teria polaridade não homoganeamente polar. Isto poderia causar sérios problemas de estabilidade (esquema 5).



Esquema 5

Como já foi discutido anteriormente, a acidez da resina alquídica deveria ser neutralizada com amina ou amônia e, assim, formaria centros fortemente polares na resina alquídica.

A amina deveria ser terciária para evitar reações de substituição nucleófila acilica com o ácido. Tal reação conduziria à formação de amina que poderia contribuir para a redução da polaridade diminuindo, conseqüentemente, a estabilidade da solução aquosa. Em razão disso, preferimos não usar nem aminas primária e secundárias e nem amônia.

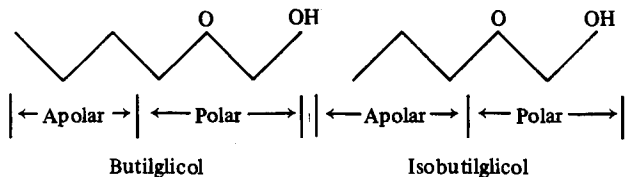
O cálculo para a determinação estequiométrica da quantidade de trietilamina necessária para neutralizar a acidez da resina alquídica encontra-se abaixo.

$$\text{Massa, em grama, de trietilamina} = \frac{M \times S \times IA \times 101}{100 \times SG100}$$

- M = massa de resina alquídica diluída em gramas
 S = sólido da alquídica
 IA = índice de acidez da resina alquídica na base sólida, em mg KOH/g
 101 = peso equivalente da trietilamina, em gramas
 SG100 = peso equivalente do hidróxido de potássio, em mg S/100 = percentagem de sólidos da alquídica

O comprimento de óleo também deve ser fundamental para a polaridade e para a estabilidade do sistema aquoso. Mantendo-se o mesmo índice de acidez e o mesmo índice de hidroxila, a elevação do teor de óleo deveria, conduzir, progressivamente, a resinas alquídicas cada vez menos polares. Assim, o teor de óleo deve ser cuidadosamente escolhido para cada sistema particular.

Outro ponto fundamental na estabilidade de um sistema alquídico aquoso é o cosolvente. Este cosolvente deve ser perfeitamente compatível com a resina e com a água. Assim, um cosolvente ideal deve possuir em sua estrutura um lado polar e um lado não polar. O lado apolar seria interessante para dar compatibilidade com a parte apolar da resina alquídica (óleo, etc. . .) e a parte polar para fornecer compatibilidade com a água e com os pontos polares da resina alquídica. Assim, poder-se-ia concluir que o melhor cosolvente comercialmente disponível é o n-butilglicol ou isobutilglicol.



2.3 – Fórmulas

Formulação baseada ALKYD RESIN (T.C. Patton)

Matérias Primas	Massa	P.E.	E.A.	EB	MO
Óleo de mamona desidratada	300,00	293	1,024	1,024	1,365
Pentaeritritol	241,48	36	—	6,708	1,677
Ácido Benzóico	287,66	122,1	2,356	—	2,356
Anidrido Ftálico	97,88	74,1	1,321	—	0,660
Anidro Trimelítico	136,90	64,0	2,139	—	0,713

EA – Número total de equivalentes ácidos presente no início da reação.

EB – Número total de equivalentes básicos presente no início da reação.

MO – Número total de moléculas presentes no início da reação.

Óleo – 30%

OH – 100mg KOH/g

K – 0,99

Viscosidade – Y

Acidez – 51 mg KOH/g

Sólidos – 70% Butilglicol

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – Óleo

Para modificar a resina alquídica, escolheu-se o óleo de mamona desidratada. A razão da sua escolha foi o seu custo baixo atual e sua qualidade excelente. O teor de óleo foi fixado em 30%. Com tal porcentagem previa-se uma boa solubilidade em água, sem prejudicar propriedades de umectabilidade da resina alquídica sobre pigmentos em tintas. Esta previsão foi confirmada.

3.2 – Anidrido Trimelítico

A concentração do anidrido trimelítico foi fixada em um valor tal que pudesse contribuir decisivamente na distribuição de grupos carboxílicos ao longo da molécula da resina alquídica. Conforme já foi discutido anteriormente, para cada 3 equivalentes ácidos, 2 reagiriam na poliesterificação e 1 equivalente ficaria livre para contribuir para a acidez da resina.

3.3 – índice de Hidroxila

Como um dos objetivos deste trabalho era a obtenção de uma resina alquídica que pudesse ser usada em sistemas de cura à estufa, considerou-se de interesse a fixação do índice de hidroxila em 100 mg de KOH por grama de resina. Este é um valor bastante adequado para sistemas de cura à estufa.

3.4 – Constante Alquídica

A constante alquídica foi fixada em 0,990 para os cálculos. Este valor de constante levou a um sistema com sólidos, viscosidade e índice de acidez adequados.

3.5 – Índice de Acidez

O índice de acidez adequado para este sistema situou-se entre 45 a 55 mg de KOH por grama de resina, observou-se

que valores menores reduzem muito a polaridade do sistema e, assim, prejudicam a estabilidade da solução aquosa. Valores altos aumentam muito a polaridade do sistema e, assim, tornam o sistema muito sensível a água.

3.6 – Cosolvente

A escolha do cosolvente possui importância fundamental. Ele deveria ser perfeitamente compatível com a resina e com a água.

O melhor cosolvente deveria possuir uma parte polar e uma parte apolar. O lado apolar seria interessante para dar compatibilidade com a parte apolar da resina alquídica (óleo etc.) e a parte polar deveria ser compatível com o lado polar e com o solvente (água). Poder-se-ia concluir que um excelente cosolvente seria o butilglicol ou o isobutilglicol.

3.7 – Processo

A resina alquídica foi processada em 3 fases. Na primeira, efetuou-se a reação de alcoólise entre o óleo de mamona desidratada e o pentaeritritol. Na segunda fase, poliesterificou-se o sistema, usando-se o anidrido ftálico até índice de acidez 10 mg de KOH por grama de resina. Na última fase poliesterificou-se a resina, usando-se o anidrido trimelítico até o índice de acidez adequado.

3.8 – Amina

Escolheu-se a trietilamina para neutralizar a acidez da resina alquídica e, assim, fornecer polaridade alta ao sistema. A razão da escolha desta triamina foi a sua disponibilidade e a sua volatilidade alta.

3.9 – Tinta

Formulou-se uma tinta, com a resina alquídica com as seguintes características.

Matéria-Prima	%	V	NV	% Pigmento	V.V.S.
TiO ₂	25,00	6,25	25,00	25,00	6,25
Espessante	0,20	0,21	—	—	—
Molhante	0,40	0,40	—	—	—
Resina					
Alquídica	38,00	34,86	26,60	—	22,16
Butil Glicol	7,70	8,57	—	—	—
Cymel 303	6,70	5,54	6,56	—	5,42
Silicone	0,30	0,30	—	—	—
Trietilamina	2,44	2,77	—	—	—
Água	19,26	19,26	—	—	—
	100,00	78,16	58,16	25,00	33,83

PVC – 15,6
P.E. – 1,28
Sólidos – 58,16
Viscosidade CF4 – 73”
Fineza H – 7,0

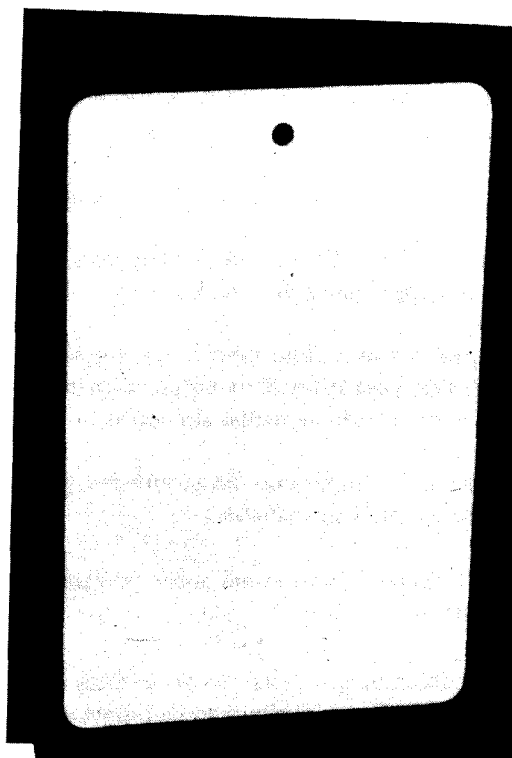
O filme de tal tinta, após curado a 140°C por 20 minutos, apresentou as seguintes características.

Brilho 20 – 85,0%
60 – 100,0%
Flexibilidade – OK
Aderencia grade – OK
Salt Spray – 200h – OK
Resistência Solvente (MEK) – OK
Resistência a água – 200h – OK
Flash Off – 5 minutos.
Cura – 140°C – 20 minutos.
Estabilidade 16h 60°C – + 2 segundos.
Relação usada – 80 – Alquídica
20 – Cymel 303
Viscosidade aplicação 20 a 25 segundos CF4
Teor de água na aplicação de tinta – 45%

4 – CONCLUSÃO

Conseguiu-se obter, com grande sucesso, uma resina alquídica altamente solúvel em água e de grande estabilidade quando em solução aquosa. Com tal resina, formu-

Chapa pintada com Tinta solúvel em água, processada com resina formulada com pentaeritritol.



lou-se e processou-se uma tinta que, no momento da aplicação à revólver possuía 45% de água em sua composição. Este alto teor de água deve reduzir consideravelmente riscos de incêndio. Além disso, ela deve diminuir substancialmente a poluição ambiental quando comparada com sistemas convencionais.

Espera-se que este trabalho traga uma contribuição para ampliar as possibilidades do uso do pentaeritritol em resinas alquídicas, especialmente no que se refere a sistemas solúveis em água de cura a estufa e de aplicação a revólver.

5 – BIBLIOGRAFIA

- ALKYD RESIN
T.C. Patton pg. 41 a 91 cap. 5
 pg. 120 a 123 cap. 6
- TECNOLOGIA DE LOS RECUBRIMIENTOS DE SUPERFÍCIE
Parker Dean
- PAINT FLOW – PIGMENT DISPERSION
Temple C. Patton pag. 170 a 178 cap. 7
 pag. 69 a 74 cap. 2

O USO DO PENTAERITRITOL NA FABRICAÇÃO DE RESINAS ALQUÍDICAS

Alunos: José Célio Silveira Andrade, José Carlos Costa da Silva Pinto, Marcio Costa Pinto da Silva, Norma Lúcia Eduardo, Teodoro Dias Junior e Tito Livio Martinho Alves (Curso de Engenharia Química)

Professores Orientadores: Caetano Tourinho Machado (DEQ/EP-UFBA) Miguel Fácio (DQO/IQ-UFBA)

Instituição de Ensino: Escola Politécnica e Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia

INTRODUÇÃO

O trabalho se insere num programa de pesquisa sobre o desenvolvimento e análise da potencialidade do azeite de dendê, quando aplicado à indústria química. Dentro deste enfoque, procuramos formular uma resina alquídica que tivesse aplicação no mercado de tintas, vernizes e colas, usando como óleo o azeite de dendê e como poliálcool o pentaeritritol, para melhorar as características secativas e ópticas (cor, brilho, etc) da resina.

A apresentação do trabalho foi dividida em cinco partes:

1. Resinas alquídicas – Uma revisão bibliográfica resumida sobre formulação, aplicação, etc, de resinas alquídicas;
2. Pentaeritritol – Um resumo sobre a preparação, reações e aplicações do pentaeritritol na indústria química, dando ênfase à formulação de resinas alquídicas;
3. Óleo de dendê – Um resumo das propriedades e utilização do óleo de dendê na indústria.
4. Anidrido Ftálico – Um resumo sobre preparação, reação e aplicação.
5. Trabalho Laboratorial – descrição das técnicas utilizadas e dos dados obtidos na formulação de resinas alquídicas com o pentaeritritol e o azeite de dendê.

1. RESINAS ALQUÍDICAS

1.1. Definição

Poliésteres oriundos da reação entre poli-álcoois e poli-ácidos são genericamente denominados “RESINAS ALQUÍDICAS”. Este termo – resinas alquídicas – tem sido, porém, mais freqüentemente usado para indicar o poliéster modificado com ácido graxo ou óleo. Esta adição de ácidos graxos confere ao polímero melhores características de flexibilidade, compatibilidade, secagem, etc.

As resinas alquídicas são as mais importantes de todas as resinas sintéticas, cujo volume total de utilização nas indústrias de tintas supera ao de todas as outras.

São utilizadas em acabamentos de boa qualidade, em pinturas industriais, esmaltes, lacas e vernizes, com grande variedade de características de comportamento.

Esta grande variedade é devida ao grande número de resinas alquídicas conhecidas, com diferentes características e propriedades.

1.2. Teoria da Funcionalidade

As características físico-química das resinas alquídicas estão relacionadas à natureza dos seus componentes estruturais.