

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

VICTOR YUUDI SUZUKI

**ESTUDO COMPARATIVO ENTRE RESINAS ALQUÍDICAS CONVENCIONAIS E
SUSTENTÁVEIS EM TERMOS DE CUSTO, DESEMPENHO E IMPACTO
AMBIENTAL**

LONDRINA

2023

VICTOR YUUDI SUZUKI

**ESTUDO COMPARATIVO ENTRE RESINAS ALQUÍDICAS CONVENCIONAIS E
SUSTENTÁVEIS EM TERMOS DE CUSTO, DESEMPENHO E IMPACTO
AMBIENTAL**

**Comparative Study Between Conventional and Sustainable Alkyd Resins in Terms of
Cost, Performance and Environmental Impact**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentada
como requisito para obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal
do Paraná (UTFPR).

Orientador(a): Prof. Dr. Guilherme Duenhas Machado.

Coorientador(a): Prof. Dr. Felipe de Almeida La Porta.

LONDRINA

2023



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite compartilhamento, remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

VICTOR YUUDI SUZUKI

**ESTUDO COMPARATIVO ENTRE RESINAS ALQUÍDICAS CONVENCIONAIS E
SUSTENTÁVEIS EM TERMOS DE CUSTO, DESEMPENHO E IMPACTO
AMBIENTAL**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação apresentado
como requisito para obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal
do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 20 de junho de 2023

Guilherme Duenhas Machado
Doutor em Engenharia Química
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina

Felipe de Almeida La Porta
Doutor em Química
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina

Lucimara Lopes da Silva
Doutora em Ciências
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina

Erik Carmo
Bacharel em Química
WEG Tintas

LONDRINA

2023

A todos os meus queridos familiares e amigos, que me apoiaram incondicionalmente, dedico este trabalho com muito amor e gratidão.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus por me dar forças e sabedoria para completar este trabalho. A Ele, que é a minha rocha e minha fortaleza, dedico este trabalho com todo o meu coração.

Dedico este trabalho à minha mãe, que é a minha maior incentivadora e apoiadora em tudo o que faço. Obrigado por sempre acreditar em mim e por estar ao meu lado em todas as etapas desta jornada.

Aos familiares, que sempre estiveram presente e me apoiaram incondicionalmente. A vocês, que são a minha base e o meu porto seguro, agradeço por tudo o que fizeram por mim.

Agradeço aos guias deste trabalho que marca a finalização de um grande ciclo em minha vida: meu orientador Prof. Dr. Guilherme Duenhas Machado e meu coorientador Prof. Dr. Felipe de Almeida La Porta. Pude aprender e amadurecer muito seguindo o exemplo de vocês que me inspiraram ao longo da graduação.

Aos professores e colegas de trabalho, gostaria de agradecer por fazerem parte de meu desenvolvimento acadêmico e pessoal. Agradeço também aos meus colegas de trabalho pelo apoio e pelas valiosas discussões que tivemos durante o processo de produção deste TCC.

À empresa WEG Tintas, por fornecer condições, recursos para a execução deste TCC e por ter tido possibilidade de trabalhar com excelentes profissionais que me guiaram e proporcionaram uma experiência enriquecedora de aprimoramento profissional e pessoal.

Resumo

No estudo comparativo entre resinas alquídicas convencionais e sustentáveis em termos de custo, desempenho e impacto ambiental, foram realizados diversos testes para avaliar as propriedades das resinas. As resinas foram sintetizadas por reação de polimerização via alcoólise. Os testes incluíram a determinação do índice de acidez, viscosidade, cor, teor de não voláteis e análise por Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Além disso, foram realizados testes específicos para avaliar o desempenho das resinas e de seus filmes. Esses testes incluíram a medição da dureza do filme, análise mecânica dinâmica (DMA) para avaliar as propriedades mecânicas do filme e a avaliação da proteção anticorrosiva proporcionada pelos revestimentos à base dessas resinas. Os resultados obtidos mostraram que as resinas alquídicas sustentáveis, formuladas com a inclusão de glicerina loira e PET (Polietileno Tereftalato) como substituto de material de fonte fóssil, apresentaram vantagens ambientais e socioeconômicas significativas. No entanto, foi observada uma degradação das propriedades de cura na formação do filme das resinas sustentáveis, o que inviabilizou sua aplicação em revestimentos e vernizes para a resina com glicerina loira. Por outro lado, foi identificada uma propriedade prolongada de pegajosidade que pode ser aprimorada e aplicada no desenvolvimento de adesivos e colas. A incorporação de PET nas resinas alquídicas sustentáveis mostrou melhorias nas propriedades anticorrosivas em comparação às resinas sem esse componente. Além disso, a adição controlada de água nas resinas neutralizadas resultou em uma redução do teor de solvente na formulação, melhorando a molhabilidade do substrato de aço galvanizado. Por fim, foi validado que a resina alquídica com PET e glicerina loira, além de ser ambientalmente mais amigável e socialmente benéfica, também apresenta viabilidade econômica, sendo em média até 10,5% mais barata em relação aos custos de matéria-prima. Esses resultados destacam a importância e os benefícios da utilização de resinas alquídicas sustentáveis em termos de custo, desempenho e impacto ambiental, abrindo caminho para sua aplicação em diversos setores da indústria que demandam materiais mais sustentáveis.

Palavras-chave: resina alquídica; desenvolvimento sustentável; polimerização; estudos de viabilidade.

ABSTRACT

In the study comparing conventional and sustainable alkyd resins in terms of cost, performance, and environmental impact, several tests were conducted to evaluate the properties of the resins. The tests included determination of acid index, viscosity, color, non-volatile content, and FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) analysis. In addition, specific tests were performed to evaluate the performance of the resins and their films. These tests included the measurement of film hardness, dynamic mechanical analysis (DMA) to evaluate the mechanical properties of the film, and the evaluation of the corrosion protection provided by the resin-based coatings. The results obtained showed that the sustainable alkyd resins, formulated with the inclusion of blond glycerin and PET (Polyethylene Terephthalate) as a substitute for fossil source material, presented significant environmental and socioeconomic advantages. However, a degradation of the curing properties was observed in the film formation of the sustainable resins, which made their application in coatings and varnishes unfeasible for the resin with blond glycerin. On the other hand, an extended tackiness property was identified that can be improved and applied in the development of adhesives and glues. The incorporation of PET into sustainable alkyd resins showed improvements in anticorrosive properties compared to resins without this component. In addition, the controlled addition of water in the neutralized resins resulted in a reduction of the solvent content in the formulation, improving the wettability of the galvanized steel substrate. Finally, it was validated that the alkyd resin with PET and blond glycerin, besides being environmentally friendlier and socially beneficial, also shows economic viability, being on average up to 10.5% cheaper compared to raw material costs. These results highlight the importance and benefits of using sustainable alkyd resins in terms of cost, performance, and environmental impact, paving the way for their application in various industry sectors that demand more sustainable materials.

Keywords: alkyd resin; sustainable development; polymerization; viability studies.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Matérias-primas utilizadas em revestimentos por tipo, em volume (2017)....	16
Figura 2 – Resinas utilizadas mundialmente no mercado de tintas e revestimentos, em participação de receita no ano de 2021	17
Figura 3 – Origem de principais matérias-primas utilizadas na produção de resinas alquídicas.....	19
Figura 4 – Fórmula estrutural típica de triglicerídeo de óleo de soja	20
Figura 5 – Exemplos poliácidos em forma de ácido carboxílico	21
Figura 6 – Exemplos poliácidos em forma de anidrido.....	21
Figura 7 – Exemplos de poliálcoois	22
Figura 8 – Reação para obtenção de PET	25
Figura 9 – Comportamento de acidez e viscosidade em função do tempo de reação.....	27
Figura 10 – Exemplo de reação de alcoólise.....	27
Figura 11 – Exemplo de reação de polimerização para obtenção de resina alquídica.....	28
Figura 12 – Exemplo de reação de polimerização via ácidos graxos	28
Figura 13 – Exemplo de reação de via acidólise	29
Figura 14 – Equipamento típico de fabricação industrial de resinas alquídicas.....	29
Figura 15 – Mecanismo de auto-oxidação de resinas alquídicas secativas e semi-secativas	30
Figura 16 – Ilustração posições alílicas e bis-alílicas em óleo vegetal.....	31
Figura 17 – Formação de <i>cross-link</i> em resina alquídica no processo de secagem ao ar ..	31
Figura 18 – Representação de sistema reacional para a produção de resina alquídica...	33
Figura 19 – Fluxograma de processo para síntese e caracterização de resina alquídica.	35
Figura 20 – Padrões para determinação de viscosidade Gardner	37
Figura 21 – Viscosímetro Brookfield	38
Figura 22 – Padrões de cor Gardner	39
Figura 23 – Equipamento FTIR: (a) Shimadzu modelo IRTracer-100 e (b) HATR 10 para acoplamento	41
Figura 24 – Ângulo de contato entre líquido e superfície sólida	42
Figura 25 – Escala de dureza de lápis.....	43
Figura 26 – Aparato para ensaio de dureza a lápis.....	43
Figura 27 – Possibilidades de modos operacionais para aplicação de tensão em DMA ..	44
Figura 28 – Comparativo de comportamento de materiais elásticos, viscosos e viscoelásticos.....	45
Figura 29 – (a) Equipamento NERZSCH modelo DMA 242 E Artemis e suporte do tipo do tipo flexão em cantiléver.	46
Figura 30 – Câmara Corrosão de salt spray Tradicional da Equilam, série SSe.....	47
Figura 31 – Equipamento Elcometer 456 para mensurar espessura de camada.....	47
Figura 32 – Coloração de glicerina (a) loira e (b) bidestilada	50
Figura 33 – Resultado da análise de FTIR para as resinas preparadas.....	51
Figura 34 – Grupos funcionais característicos da molécula de PET	51
Figura 35 – Comparação de ângulo de contato entre resinas e substrato metálico de aço galvanizado.....	54
Figura 36 – Fator de dissipação ($\tan \delta$) em função da temperatura ao longo do tempo de secagem ao ar para a a) resina A e b) resina C.....	56
Figura 37 – Evolução da T_g das resinas ao longo do tempo de secagem ao ar.....	56
Figura 38 – Evolução do grau de corrosão.....	59

Figura 39 – Distribuição de preços de matérias-primas usadas para sintetizar resinas alquídicas.....	60
Figura 40 – Comparação de custo por massa das resinas preparadas	61
Quadro 1– Aplicações de resinas alquídicas secativas	18
Quadro 2 – Compatibilidade da resina A, B e C neutralizadas em água.....	53
Quadro 3 – Acompanhamento de grau de corrosão de filmes de resina alquídica	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades típicas de óleo de soja.....	20
Tabela 2 – Propriedades de glicerina bidestilada e loira	22
Tabela 3 – Propriedades de xileno comercial.....	23
Tabela 4 – Reagentes utilizados na síntese das resinas alquílicas	34
Tabela 5 – Resultados de caracterização das resinas preparadas.....	48
Tabela 6 – Picos característicos de análise FTIR das resinas preparadas	52
Tabela 7 – Resultados de caracterização das resinas preparadas (unidades em U\$/kg)	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

m/m	Massa/massa
h	Horas
<i>et al.</i>	et alia
VOC	Compostos Orgânicos Voláteis (<i>Volatile Organic Compounds</i>)
PET	Politereftalato de Etileno (Polyethylene Terephthalate)
ABIOVE	Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais
v/v	Volume/volume
o-xileno	orto-xileno
m-xileno	meta-xileno
p-xileno	para-xileno
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
IA	Índice de acidez
NV	Teor de não-voláteis ou Teor de sólidos
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
ATR	Reflexão Total Atenuada
HATR	Reflexão Total Atenuada Horizontal
ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais
DMA	Análise Mecânica Dinâmica
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
WITS	<i>World Integrated Trade Solution</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

O	Oxigênio
H	Hidrogênio
O ₃	Ozônio
NO ₂	Dióxido de nitrogênio
NO _x	Óxido de nitrogênio
NO	Monóxido de nitrogênio
LiOH	Hidróxido de lítio
V	Volume
M	Molaridade
m	Massa
ZnSe	Seleneto de zinco
Ge	Germânio
T _g	Temperatura ou ponto de transição vítrea
δ	Diferença de fase ou ângulo de atraso
σ(t)	Tensão em função do tempo
ω	Frequência de oscilação
t	Tempo
ε(t)	Deformação mecânica em função do tempo
E*	Módulo complexo
E'	Módulo elástico
E''	Módulo viscoso
tan δ	Fator de perda
TiO ₂	Dióxido de titânio
COO ⁻	Íon carboxila
O ₂	Dioxiênio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Contextualização	13
1.2	Problemática abordada	14
1.3	Objetivos	15
1.3.1	Objetivo geral	15
1.3.2	Objetivo específico	15
2	REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO	16
2.1	Resinas em revestimentos	16
2.2	Resina alquídica	17
2.2.1	Matérias-primas	19
<u>2.2.1.1</u>	<u>Óleo de soja</u>	<u>19</u>
<u>2.2.1.2</u>	<u>Poliácidos</u>	<u>21</u>
<u>2.2.1.3</u>	<u>Poliálcoois</u>	<u>21</u>
<u>2.2.1.3.1</u>	<u>Glicerina</u>	<u>22</u>
<u>2.2.1.4</u>	<u>Xileno</u>	<u>23</u>
<u>2.2.1.5</u>	<u>Poli(tereftalato de etileno) (PET)</u>	<u>24</u>
2.2.2	Síntese de resina alquídica.....	26
<u>2.2.2.1</u>	<u>Síntese via alcoólise</u>	<u>27</u>
<u>2.2.2.2</u>	<u>Síntese via ácidos graxos</u>	<u>28</u>
<u>2.2.2.3</u>	<u>Síntese via acidólise</u>	<u>28</u>
2.3	Formação de filmes de resinas alquídicas	30
3	MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1	Síntese de resina alquídica	33
3.2	Neutralização de resina alquídica	35
3.3	Caracterização	36
3.3.1	Caracterização das resinas alquídicas	36
<u>3.3.1.1</u>	<u>Índice de acidez</u>	<u>36</u>
<u>3.3.1.2</u>	<u>Viscosidade Gardner</u>	<u>37</u>
<u>3.3.1.1</u>	<u>Viscosidade Brookfield</u>	<u>37</u>
<u>3.3.1.2</u>	<u>Cor Gardner</u>	<u>38</u>
<u>3.3.1.3</u>	<u>Teor de não-voláteis</u>	<u>39</u>
<u>3.3.1.4</u>	<u>Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier</u>	<u>39</u>
<u>3.3.1.1</u>	<u>Tolerância em água</u>	<u>41</u>

3.3.1.2	Molhabilidade	41
3.3.2	Caracterização de desempenho da resina alquídica	42
3.3.2.1	Dureza a lápis	42
3.3.2.2	Análise Mecânica Dinâmica (DMA)	43
3.3.2.3	Proteção anticorrosiva	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	48
4.1	Análise das resinas	48
4.1.1	Índice de acidez	48
4.1.2	Viscosidade Gardner.....	49
4.1.3	Viscosidade Brookfield	49
4.1.4	Cor Gardner	49
4.1.5	Teor de Não-Voláteis.....	50
4.1.6	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.....	50
4.1.7	Tolerância em água.....	52
4.1.8	Molhabilidade	53
4.2	Análise dos filmes de resina alquídica	54
4.2.1	Secagem de filmes alquídicos.....	54
4.2.2	DMA	55
4.2.3	Proteção anticorrosiva	57
4.3	Análise econômica e ambiental.....	59
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	62
	REFERÊNCIAS.....	63

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contextualização

Desde a antiguidade as pinturas se fazem presentes no cotidiano do ser humano tendo-se os primeiros registros com o uso de madeira carbonizada. Mais tarde, também foram encontradas o uso de mistura de terras ferrosas com sangue e leite, betume com asfalto, resinas naturais derivadas de plantas, cera de abelha, ovo entre outros produtos contendo polímeros em sua composição (WINKELAAR, 2009; FAZENDA, 2005).

A princípio, as pinturas eram destinadas à expressão visual e como meio de comunicação, passando a ser usadas para decorações e identificação de diversos tipos de objetos, para proteção contra intempéries e usados como anti-incrustantes (WINKELAAR, 2009).

Com o desenvolvimento de novos materiais poliméricos, que são aplicados em grande parte em tintas, surgiram diversos sistemas para revestimentos, cada um adaptado à sua finalidade. Na atualidade diversos estudos estão focados no desenvolvimento de revestimentos com distintas funcionalidades como antimicrobiana (HUI e DEBIEMME-CHOUVY, 2013; FERNANDO *et al.*, 2022), auto-limpante (FERNANDO *et al.*, 2022), resistência a corrosão (RADHAMANI, LAU e RAMAKRISHNA, 2020) entre outros.

A relevância de revestimentos também pode ser notada pelo crescimento nos números de produção de tintas. O mercado brasileiro de tintas tem crescido ano a ano entregando volumes cada vez maiores. Somente no ano de 2021, no Brasil, foram produzidas 1,715 bilhão de litros, um crescimento de 5,7% em relação ao ano de 2020, dentre as quais 83,5% foram destinadas para segmentos de tinta imobiliária, 10,6% para tintas industriais, 4,1% para tintas de repintura automotiva e 1,8% para tinta automotiva (ABRAFATI, 2022). Em consequência, é gerada uma demanda maior por pigmentos, solventes, aditivos e, principalmente, as resinas que são a base para fabricação das tintas. As resinas são responsáveis por características fundamentais das tintas, determinando as suas principais propriedades como brilho, resistência química e física, secagem, aderência entre outras (CETESB, 2006).

Os principais tipos de resinas utilizadas são as acrílicas, alquídicas, epóxi, nitrocelulose, poliéster, poliuretanas e vinílicas. Entre os diversos tipos de bases poliméricas para tintas, as resinas alquídicas se destacam pelo seu baixo custo de produção e potencial de proteção contra as condições do ambiente (IFIJEN *et al.*, 2022). Além disso, as resinas alquídicas são originadas, em grande parte, a partir de matérias-primas de origem vegetal como

os óleos de soja, coco, mamona, girassol e linhaça, ácidos graxos e glicerina (IFIJEN *et al.*, 2022).

A variação do preço dessas matérias-primas, entretanto, são sensíveis ao grau de oferta e demanda no mercado internacional e pode sofrer grandes oscilações. Deste modo, a investigação do uso de matérias-primas alternativas com menor valor agregado, em substituição às de menor disponibilidade, e consequentemente, com maiores custos, foram investigadas. Tais componentes podem oferecer resinas com propriedades equiparáveis e se tornar um fator essencial para manter a competitividade de uma empresa, principalmente em momentos em que o mercado dessas *commodities* são afetadas por oscilações ou passa por momentos turbulentos.

A estratégia de competitividade de uma empresa pode ser influenciada por diversos fatores, como as mudanças no mercado internacional das matérias-primas, o aumento do custo de produção e os preços dos produtos. Para reduzir tais riscos associados às mudanças no mercado das *commodities*, a empresa deve investir em pesquisas e inovação para desenvolver novos processos e rotas tecnológicas inovadoras. Além disso, é importante estabelecer parcerias com outras empresas, inovar e desenvolver novas soluções para o mercado e buscar novas fontes de financiamento, para manter a competitividade. Empresas centenárias que passaram por Guerras Mundiais e pandemias aplicam estratégias de inovação aberta e se conectam com distintos agentes (startups, instituições, organizações) para evoluírem em conjunto. Não perder a essência e cultura e seguir o propósito também são pontos fundamentais para manter a continuidade de uma empresa. (CNN BRASIL; VITORIO, 2021; VALOR ECONÔMICO; LOPES, 2021).

Por fim, uma das mais convencionais, porém não menos importante, a atuação de um forte investimento e contínuo desenvolvimento de produtos e serviços adequados à voz do cliente são pontos chave para qualquer empresa que preze por sua longevidade. Uma das alternativas nesta abordagem, no caso de indústrias químicas, é a substituição de matérias-primas e/ou reagentes, aditivos, solventes alternativos com preços menores ou de origem sustentável, visando agregar valor aos subprodutos industriais assim como reutilizar e reciclar produtos pós-consumo.

1.2 Problemática abordada

A formulação de materiais mais sustentáveis é de extrema importância na minimização da extração de matérias-primas de fontes fósseis e para a redução da emissão de compostos orgânicos voláteis. O uso de materiais recicláveis e a redução de matérias-primas de fontes fósseis são medidas fundamentais para a construção de uma sociedade mais sustentável.

Além disso, a redução do impacto ambiental dos materiais utilizados na indústria de revestimentos também pode contribuir para a melhoria da saúde e qualidade de vida das pessoas. A preocupação com a poluição do ar é um exemplo, já que poluentes como o monóxido de carbono, o ozônio e o dióxido de nitrogênio podem causar problemas respiratórios e afetar a saúde de forma geral.

Para solucionar esses problemas, é necessário investir em pesquisa e desenvolvimento de tecnologias que permitam a produção de materiais mais sustentáveis e menos prejudiciais ao meio ambiente. Além disso, é importante fortalecer a governança ambiental e implementar leis e regulamentações que controlem o uso de materiais que causem impactos ambientais negativos.

Por fim, a busca por matérias-primas alternativas mais sustentáveis e de menor valor agregado é uma estratégia importante para reduzir os custos e tornar os produtos mais competitivos, sem comprometer a qualidade e a eficácia dos materiais utilizados na indústria de revestimentos. É necessário estudar as propriedades das resinas alquídicas e avaliar a relação custo-benefício dessas modificações, de forma a garantir a produção de materiais sustentáveis em larga escala.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo geral

O principal objetivo deste estudo é a avaliação da viabilidade técnica e econômica da produção de resina alquídica com a substituição de algumas de suas matérias-primas por componentes de menor valor agregado e disponíveis no mercado.

1.3.2 Objetivo específico

- Realizar a síntese de resina alquídica;
- Caracterizar as propriedades da resina alquídica;
- Avaliar a viabilidade técnica e econômica das resinas alquídicas modificadas com matérias-primas de menor valor agregado;
- Aplicação de resina alquídica e avaliação das propriedades de filme final.

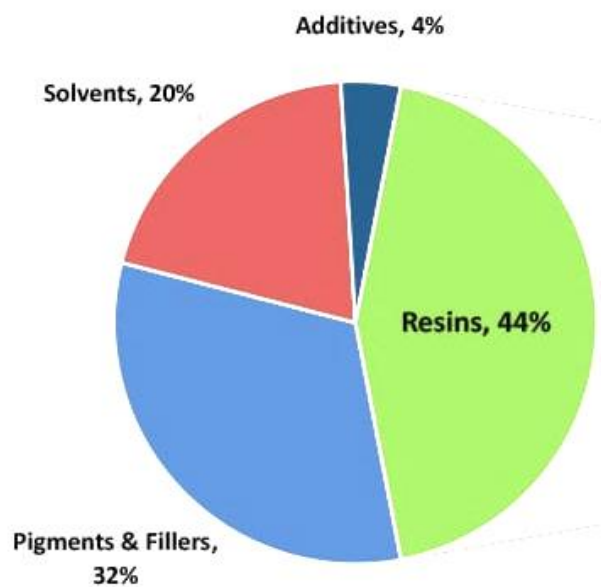
2 REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

2.1 Resinas em revestimentos

Segundo Horie *et al.* (2004) as resinas são definidas como uma substância altamente viscosa, constituídas por polímeros com grupos reativos. No contexto de fabricação de tintas, Fazenda (2009) define as resinas como sendo componente fundamental da composição das tintas que serve como veículo que carrega pigmentos, aditivos e solvente, representando a parte não volátil da tinta. As resinas são responsáveis pela formação de filmes sobre a superfície em que foi aplicada após o seu processo de secagem ou cura.

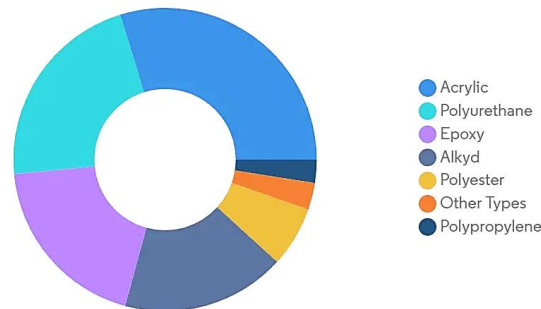
As resinas ocupam o primeiro lugar como matéria-prima para a produção de revestimentos, representando 44%, em volume de vendas, como pode ser observado na Figura 1. As principais resinas usadas neste mercado são as acrílicas, poliuretanas, epóxi, alquídicas e poliéster (Figura 2).

Figura 1 – Matérias-primas utilizadas em revestimentos por tipo, em volume (2017)



Fonte: American Coatings Association (2022)

Figura 2 –Resinas utilizadas mundialmente no mercado de tintas e revestimentos, em participação de receita no ano de 2021



Fonte: MORDOR INTELLIGENCE, [s.d.]

As resinas alquídicas já foram umas das resinas mais importante entre as resinas sintéticas, tendo volume total de utilização nas indústrias de tintas superior ao de todas outras (ANDRADE *et al.*, 1986). Atualmente, apesar das resinas alquídicas apresentarem uma menor contribuição no mercado de tintas e revestimentos se comparado ao passado, continua sendo uma das principais resinas utilizadas.

Os diversos tipos de resinas empregados em revestimentos apresentam ampla versatilidade e diversidade de aplicações, podendo contribuir no aspecto estético, poder de proteção de superfícies contra corrosão, umidade, micróbios, incrustações, podendo também melhorar propriedades físicas como a resistência à abrasão (MILNE, 2007).

2.2 Resina alquídica

O nome da resina alquídica (*alkyd*) tem origem na junção das palavras *alcohol* e *acid* do inglês. Esta resina é obtida a partir da modificação de poliésteres com óleos e/ou ácidos graxos, sendo estes responsáveis por prover maior flexibilidade e reduzir sua fragilidade (FAZENDA, 2009; TRATOR, 2020).

As resinas alquídicas podem ser classificadas de acordo com o seu teor de óleo, também conhecido como comprimento em óleo, e influenciam nas propriedades finais do produto (POTH, 2020; GÜNER, 2006):

- Resinas alquídicas longas: acima de 60% (m/m);
- Resinas alquídicas médias: de 40 a 60% (m/m);
- Resinas alquídicas curtas: abaixo de 40% (m/m).

Ainda, dependendo do tipo de óleo utilizado podem ser categorizadas como secativa, semi-secativa ou não secantes. O que determina esta classificação é o grau de insaturação do óleo ou ácido graxo utilizado. Para valores de índice de iodo superiores a 140 a resina alquídica

é classificada como secativa, entre 125 e 140, como semi-secativa e inferior a 125, como não secativa (TRACTON, 2006).

As propriedades conferidas pelos distintos comprimentos em óleo das resinas alquídicas permitem uma ampla variedade de uso deste material. No Quadro 1 estão classificados os melhores usos e propriedades de resinas alquídicas secativas de acordo com o seu comprimento em óleo bem como as principais vantagens e desvantagens.

Quadro 1 – Aplicações de resinas alquídicas secativas

	Propriedades	Aplicações	Vantagens	Desvantagens
Longa	Solúvel em solvente alifático; compatível com óleos e alquídicos de comprimento médio de óleo; boas características de secagem; os filmes são flexíveis, com brilho e durabilidade razoáveis.	Tintas para acabamentos exteriores, paredes, manutenção marítima e metálica e verniz incolor	Secagem ao ar (5-8h), baixa viscosidade, excelente brilho, boa molhabilidade de pigmentos. Podem ser formulados a 100% de sólidos e como emulsões em água.	Baixa dureza, baixa resistência a solvente, meios alcalinos e hidrocarbonetos, tendência de amarelamento, estabilidade química relativamente baixa.
Média	Solúvel em solvente alifático ou misturas alifático-aromático; boas características de secagem, durabilidade e brilho.	Aplicações industriais, como primers e sub-revestimentos de baixo custo, tintas de manutenção e acabamentos de metal.	Rápida secagem ao ar (~3h), viscosidade relativamente alta, bom brilho, melhora a adesão de alquídicas longas em substratos metálicos.	Baixa dureza, sensível a hidrocarbonetos, meios alcalinos e óleos.
Curta	Solúvel em hidrocarbonetos aromáticos; baixa tolerância para solventes alifáticos; geralmente curado em altas temperaturas por aquecimento com aditivos secantes de manganês ou com resinas de ureia ou melamínica.	Primers e esmaltes, seja como componente único (aglutinante) ou em conjunto com as resinas ureia ou melamina. Também usado como finalizadores automotivos e implementos agrícolas	Alta viscosidade, boa adesão ao substrato e elevada dureza, boa flexibilidade e elevada resistência ao intemperismo e água. Podem ser usados em sistemas bicomponente em conjunto com isocianatos.	Limitação de compatibilidade com solventes alifáticos.

Fonte: Isaac e Ekpa (2013); Nanvae, Yahya e Gan (2009); Tracton (2006); Deligny e Tuck (2001);

As resinas alquídicas são ótimos materiais para proteção contra a corrosão, apresentam alto brilho, secagem rápida, alta adesão e boa resistência a água e é facilmente aplicável em superfícies sem tratamento prévio (SENRA *et al.*, 2022; IFIJEN *et al.*, 2022; XIA, 2020). São usadas na produção de tintas de impressão, tintas e vernizes imobiliários, tintas para indústrias moveleira e metal mecânicos, repintura automotiva, esmaltes sintéticos, podendo ser aplicadas em diversos tipos de superfícies como madeira, metal, plástico entre outros (GÜNER, 2006).

Estudos recentes visam minimizar os impactos ambientais gerados pelo uso de componentes orgânicos voláteis (VOC) como solvente, desenvolvendo resinas com baixo teor de VOC ou ainda usando água em seu lugar. Não só tal substituição contribui com o meio ambiente, mas também elevado teor de componentes renováveis ao invés de petroquímicos, tornando-a um produto mais ‘verde’.

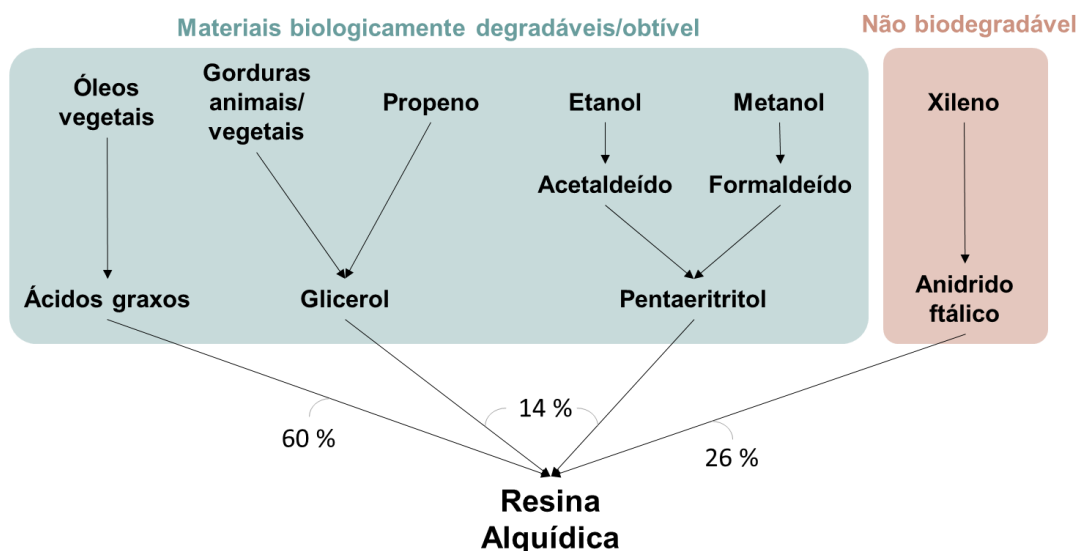
Modificações na composição das resinas alquídicas também são sugeridas para melhorar ou alterar suas propriedades (secagem, flexibilidade e adesão, por exemplo) com o uso de goma de colofônia ou breu, ácido benzóico, monômeros acrílicos, politereftalato de etileno (PET) entre tantos outros (IFIJEN *et al.*, 2022).

2.2.1 Matérias-primas

Os reagentes utilizados usualmente na síntese de resinas alquídicas são basicamente óleos vegetais e derivados, poliálcoois, poliácidos ou anidridos e solvente (FAZENDA, 2005).

Na Figura 3 é apresentada a origem das principais fontes das matérias-primas dos componentes que podem ser utilizadas na formulação de resinas alquídicas, sendo majoritariamente, composta por materiais de fonte renovável e biodegradável. As matérias-primas de origem biológica chegam a contribuir em cerca de 60 a 70% para a composição de uma resina alquídica a depender da formulação (HOFLAND, 2022).

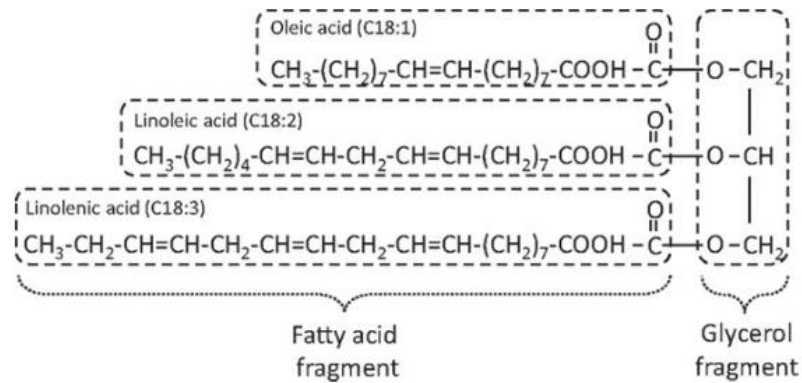
Figura 3 – Origem de principais matérias-primas utilizadas na produção de resinas alquídicas



Fonte: Adaptação de Hofland (2022)

2.2.1.1 Óleo de soja

O óleo de soja é composto majoritariamente por triglicerídeos (um triéster de glicerol com ácidos graxos de cadeia longa, representado na Figura 4 ou uma mistura de glicerídeos. Os ácidos graxos presentes em sua composição são: ácido palmítico (11%), ácido esteárico (4%), ácido oleico (25%), ácido linoleico (50%), ácido linolênico (9%) e outros (1%) (FAZENDA, 2005). Os ácidos linoleico e linolênico apresentam duas insaturações em sua estrutura e somam cerca de 59% da composição do óleo de soja. Deste modo, o óleo de soja, com índice de iodo variando entre 120 e 140, fornece o caráter semi-secativo à resina alquídica, característica importante na formação de filmes (POTH, 2020; FAZENDA, 2005; ANDRADE *et al.*, 1986).

Figura 4 – Fórmula estrutural típica de triglicerídeo de óleo de soja

Fonte: Hada, Solvason e Eden (2014)

O óleo de soja é distinguido em classes dependendo do grau de processamento. O óleo bruto é o óleo extraído do grão sem qualquer manipulação. Após a remoção de fosfolipídios do óleo bruto, este é denominado degomado ou purificado. O óleo degomado, após ser submetido aos processos de neutralização, clarificação e desodorização é obtido o óleo refinado.

A soja é amplamente usada na indústria alimentícia e com ampliação de sua aplicação na produção de biocombustíveis. Mas também pode ser usado em revestimentos de papel, adesivos, resinas alquídicas, tintas de impressão e oleoquímicos (JOHNSON e MYERS, 1995). Algumas de suas propriedades típicas podem ser observadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades típicas de óleo de soja

Propriedades	Resultado típico
Densidade (20 °C)	0,9156 – 0,9261 g/cm ³
Calor específico (20 °C)	0,448 cal/g °C
Ponto de fusão	0,6 °C
Ponto de névoa	-9 °C
Ponto de escoamento	-16 °C
Calor de combustão	9.388 – 9.450 cal/g
Coefficiente de transferência de calor (180 °C)	269,7 W/km ²
Tensão superficial (30 °C)	0,0276 N/m
Viscosidade (20 °C)	58,5 – 62,2 cP
Índice de refração (20 °C)	1,4733-1,4760
Calor de vaporização	44.200 cal/mol
Ponto de fumaça	~245 °C
Ponto de ignição	~324 °C
Ponto de queima	~360 °C

Fonte: Gerde (2020)

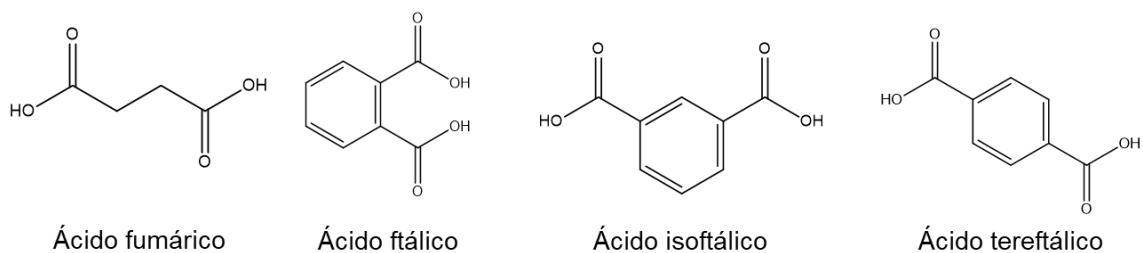
O Brasil é o maior produtor e exportador de soja do mundo desde 2020, sendo capaz de atender 50% do comércio mundial da soja. Em 2021, segundo a Associação Brasileira das

Indústrias de Óleos Vegetais (ABIOVE), foram produzidos 9,6 milhões de toneladas de óleo de soja, sendo 8,0 milhões de toneladas destinadas ao consumo interno (ABIOVE, 2022).

2.2.1.2 Poliácidos

Os poliácidos podem se apresentar em forma de ácidos carboxílicos ou como anidridos. São exemplos de compostos poliácidos em forma de ácido carboxílico o ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico e ácido tereftálico. Suas estruturas moleculares estão representadas na Figura 5.

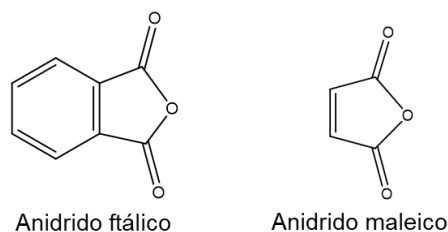
Figura 5 – Exemplos poliácidos em forma de ácido carboxílico



Fonte: Autoria própria (2023)

Os ácidos em forma de anidridos, como o anidrido ftálico e anidrido maleico, estão representados na Figura 6. A abertura do anidrido forma em suas extremidades ácidos carboxílicos, que são ligados aos álcoois na formação da cadeia polimérica.

Figura 6 – Exemplos poliácidos em forma de anidrido



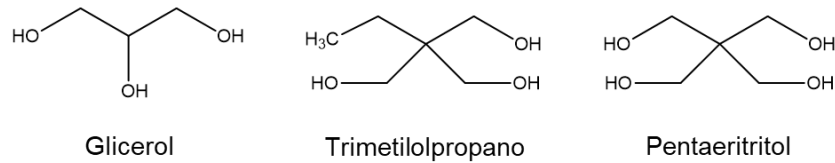
Fonte: Autoria própria (2023)

2.2.1.3 Poliálcoois

São moléculas contendo em sua estrutura dois ou mais grupos OH (hidroxilas) ligadas à cadeia carbônica. Exemplos desses compostos são glicerol, trimetilolpropano e o pentaeritritol e suas estruturas moleculares podem ser observadas na Figura 7. Entre os três compostos citados, o glicerol é o mais utilizado e preferido por apresentar o menor custo mesmo apresentando uma reatividade inferior se comparado aos outros (IFIJEN *et al.*, 2022; ANDRADE *et al.*, 1986). Na síntese de resina alquídica com o uso de óleos vegetais, por meio

da alcoólise dos triglicerídeos, são obtidos os monoglicerídeos que também são poliálcoois utilizados como intermediário na síntese.

Figura 7 – Exemplos de poliálcoois



Fonte: Autoria própria (2023)

2.2.1.3.1 Glicerina

A crescente utilização de biodiesel como alternativa de combustível renovável, tem gerado uma grande quantidade de glicerina, um coproduto da reação de transesterificação de óleos vegetais ou animais. Para cada 90 m³ de biodiesel é gerado em torno de 10 m³ de glicerina (MOTA, 2009). Deste modo, pela produção de 6,76 milhões de metros cúbicos de biodiesel em 2021, estima-se que o volume de glicerina gerado foi de 0,75 milhões de metros cúbicos (BIODIESELBR, 2022).

O termo glicerol é usado somente para o componente 1,2,3 propanotriol puro e para graus de pureza menores são dadas outras nomenclaturas. A glicerina bruta apresenta pureza inferior a 30%, a glicerina loira entre 80 e 85% e a glicerina bidestilada acima de 99,5%. As propriedades da glicerina bidestilada e loira podem ser observadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Propriedades de glicerina bidestilada e loira

Propriedade	Glicerina bidestilada	Glicerina loira
Ponto de fusão (°C)	18	17
Ponto de ebulição (°C) a 760 mmHg	290	290
Ponto de fulgor (°C)	199	199
Limite de explosão inferior (% v/v)	2,6%	2,7%
Limite de explosão superior (% v/v)	11,3%	19%
Pressão de vapor	< 1 μbar a 20 °C	6,7 mbar a 150 °C
Densidade relativa	1,26 g/cm ³ a 20 °C	1,26 g/cm ³ a 15 °C
Temperatura de decomposição	> 290 °C	-
Viscosidade dinâmica a 20 °C	1,412 mPa.s	1,412 mPa.s
Temperatura de ignição	400 °C	370 °C

Fonte: Multichemie (2022); Petrobras (2014)

O preço da glicerina com 80% de pureza, ou seja, a glicerina loira, chega a ser 62,5% mais barata que a glicerina refinada com 95% de pureza. Portanto, a substituição desta matéria-

prima tem grande impacto no custo de fabricação das resinas alquídicas (MANTANI, SHAHBAZ e FARID, 2021).

A glicerina proveniente da produção de biodiesel passa por processo de neutralização e remoção de ácidos graxos (MOTA, 2009). Por isso, a variação de eficiência nestes processamentos e da conversão de óleo em biodiesel, geram variação em sua composição. Em média, apresenta teor que varia de 40 a 90% de glicerol, até 0,5% de metanol, até 8% de água, até 10% de sais dissolvidos e até 3% de material orgânico não glicerol (ANGER *et al.*, 2011).

A glicerina tem diversas aplicações e tem como seus principais consumidores as indústrias cosmética, farmacêutica, de alimentos e bebidas, produtores de ésteres, poliglicerina, resinas alquídicas entre outros (MOTA, 2009).

2.2.1.4 Xileno

O xileno comercial é uma forma de mistura de hidrocarbonetos aromáticos isoméricos: para-xileno (p-xileno), orto-xileno (o-xileno) e meta-xileno (m-xileno). A composição da mistura comercial costuma apresentar entre 40-65% de m-xileno, <20% de o-xileno, 20% de p-xileno e baixas quantidades de etilbenzeno e tolueno. A produção de xileno é majoritariamente obtida com o uso de derivados de petróleo e alcatrão (ARANSIOLA, DARAMOLA, OJUMU, 2013) As propriedades físicas e químicas podem ser observadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Propriedades de xileno comercial

Propriedade	Xileno comercial
Massa molar (g/mol)	106,16
Cor	Incolor
Ponto de ebulição (°C)	137-140
Densidade à 20°C (g/cm ³)	0,864
Odor	Doce
Solubilidade em água à 25°C (mg/L)	106 (Miscível em álcool e éter)
Pressão de vapor à 21°C (mmHg)	6,72
Temperatura de autoignição (°C)	464
Ponto de fulgor	29 °C

Fonte: Aransiola, Daramola, Ojumu (2013)

Na indústria de tintas e revestimentos o xileno é amplamente usado como solvente ou *thinner*, uma espécie de diluente e na produção de tintas, vernizes e adesivos (ARANSIOLA, DARAMOLA, OJUMU, 2013).

Na síntese de resinas alquídicas, o xileno serve tanto como solvente quanto como agente de arraste para separação de água por meio da formação de uma mistura azeotrópica, apresentando alta compatibilidade com o sistema polimérico (TRACTON, 2006).

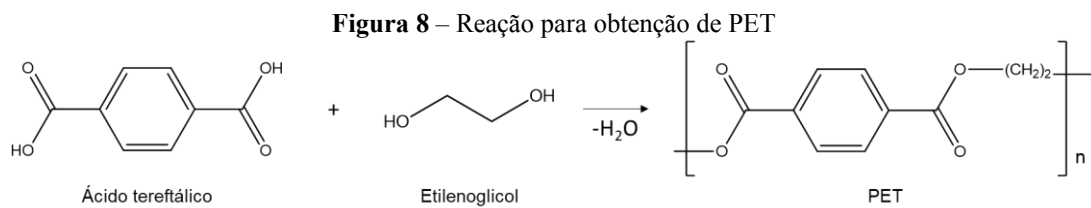
O uso de xileno, bem como outros solventes orgânicos são considerados poluentes industriais e possui regulações que limitam a sua emissão para a atmosfera. Estes poluentes orgânicos voláteis, ou compostos orgânicos voláteis – VOC's, evaporam a temperatura ambiente e pressão atmosférica. Segundo a CONAMA n°382/2006 os VOC's são compostos classificados como substâncias químicas orgânicas sem características químicas definidas, mas possuem ponto de ebulição de até 130°C na sob pressão atmosférica e contribuem para a formação de oxidantes fotoquímicos.

A poluição gerada pela emissão de VOC's têm gerado complicações para o meio ambiente e são observados efeitos destes em seres vivos. E o aumento da concentração de ozônio (O₃), na camada mais próxima à superfície terrestre, está relacionado ao aumento de emissão de VOC's. A indução da reação fotoquímica entre os VOC's com os compostos de nitrogênio (óxidos de nitrogênio NO_x, NO, NO₂) produzem compostos intermediários ativos que produzem efeitos negativos tanto em seres humanos (doenças respiratórias, cardiovasculares e mortalidade prematura) quanto em plantas (inibição de crescimento de vegetação) (MA *et al.*, 2022).

Apesar disso, existem iniciativas que tornam o uso do xileno uma alternativa de uso mais verde, do ponto de vista de produção, devido ao uso de matérias-primas de origem sustentável e renovável. O xileno é produzido substancialmente pelo método de reforma catalítica de derivados do petróleo. Entretanto, o uso de biomassa contendo glucose e xilose para a obtenção de xileno sustentável e amigável ao meio ambiente torna-o plausível como agente solvente (CHANG *et al.*, 2014; SPASOJEVIĆ *et al.*, 2015).

2.2.1.5 Poli(tereftalato de etileno) (PET)

O poli(tereftalato de etileno) (PET) é um dos polímeros termoplásticos mais produzidos no mundo. Um dos processos para sua obtenção ocorre pela esterificação direta do ácido tereftálico com etilenoglicol, formando a estrutura molecular representada na Figura 8.



Fonte: Autoria própria (2023)

O PET apresenta diversas propriedades que o faz um dos polímeros mais importantes, como a transparência, a característica incolor, leveza, rigidez, resistência mecânica, proteção por barreira de gás, baixa reatividade e atoxicidade entre outras (NISTCÒ, 2020). Por isso, continua a ser produzido em larga escala pela grande contribuição e importância principalmente nas indústrias de embalagens e têxtil.

No entanto, a geração de polímeros na composição de resíduos sólido urbano no Brasil vem aumentando, chegando a 20% em massa. Do total desses polímeros 22% correspondem ao PET. Essa complicação tem sido gerada pela curta vida útil associado ao seu uso em embalagens, muitas vezes de uso único, e pelo longo processo de degradação, devido a sua alta estabilidade (ROMÃO, 2009).

Em 2019, no Brasil, foram recicladas 311 mil toneladas de PET pós-consumo, valor que representa 55% das embalagens descartadas. O PET reciclado é destinado para fabricação de garrafas e pré-formas, tecidos, laminados e termoformados, setor químico, fitas de arqueamento entre outros (ABIPET, 2020). Ainda no mesmo ano, a porcentagem de reciclagem de todo tipo de resíduo plástico pós-consumo gerado no Brasil foi de 24% (ABIPLAST, 2021).

Entretanto, o cenário é diferente se comparado ao observado ao redor do mundo. Dados divulgados pela Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE, 2022) mostram que no ano de 2019 somente 9% de todo plástico descartado é reciclado enquanto o restante é descartado incorretamente, incinerado ou despejado em aterros sanitários. E a geração de resíduos plásticos vem crescendo continuamente atingindo 353 milhões de toneladas em 2019, valor este que é o dobro do valor apurado em 2000.

Uma alternativa à reciclagem para minimizar o descarte inadequado e incentivar a economia circular do PET é inserindo-o como matéria-prima em resinas alquídicas. Senra (2022) e Xia *et al.* (2020), por exemplo, realizaram estudos com o uso de PET pós-consumo. A substituição parcial ou total do poliácido/anidrido pelo PET pós-consumo na matriz polimérica evidenciou efeitos como redução de água produzida durante a reação, menor necessidade de uso de solvente para refluxo, menor tempo de reação, redução do uso de material 100% virgem, colabora com o manejo de um resíduo abundante na sociedade e propicia um menor consumo

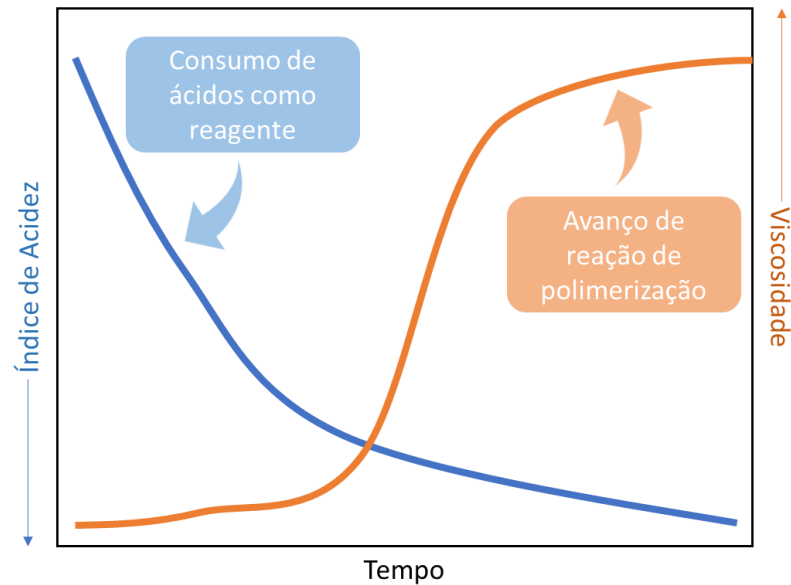
energético e consumo para a obtenção de resinas alquídicas. Além disso, apresentaram propriedades físicas comparáveis aos encontrados comercialmente e da literatura.

2.2.2 Síntese de resina alquídica

A sua obtenção ocorre pelas reações de condensação entre ácidos carboxílicos e grupos hidroxila, sendo essencial que ambos contenham dois ou mais grupos funcionais para ocorrer a polimerização. As principais rotas sintéticas das resinas alquídicas ocorrem via alcoólise, ácidos graxos ou acidólise. O processo de polimerização por condensação ocorre por etapas pela ligação de monômeros, dímeros, trímeros, tetrâmeros e oligômeros até a formação de uma macromolécula, geralmente formando água como subproduto. O polímero é formado vagorosamente, em altas temperaturas devido à elevada energia de ativação, e ao passo que produtos secundários são removidos do sistema é favorecida propagação da reação (FAZENDA, 2005).

Para ocorrer a reação de polimerização é indispensável a presença de moléculas com mais de um grupo funcional reativo, como poliálcoois, poliácidos poliaminas e poliisocianatos, por exemplo, que apresentam funcionalidade igual ou superior a 2. Entretanto, o uso de monoácidos ou monoálcoois (o ácido benzóico, por exemplo) também tem o seu papel, sendo fundamental no controle do peso molecular de resinas poliéster ou alquídica (FAZENDA, 2005).

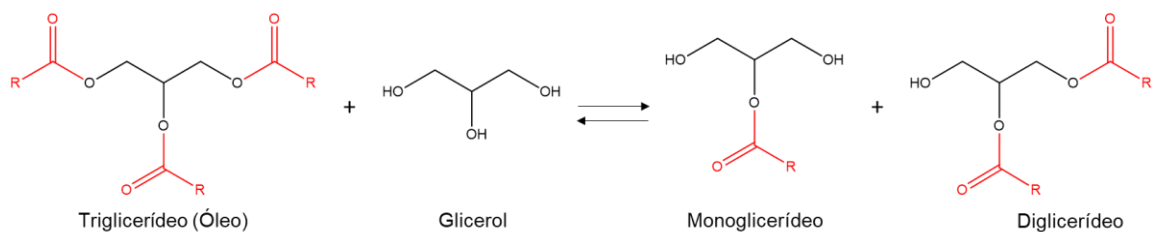
Ao decorrer do avanço da reação de síntese da resina alquídica, os grupamentos ácidos são consumidos e o índice de acidez decai ao longo do tempo. Paralelamente, as cadeias poliméricas vão se tornando cada vez maiores, fazendo com que a viscosidade do sistema aumente. O comportamento destas propriedades pode ser representado graficamente pela Figura 9.

Figura 9 – Comportamento de acidez e viscosidade em função do tempo de reação

Fonte: Adaptação de Fazenda (2005)

2.2.2.1 Síntese via alcoólise

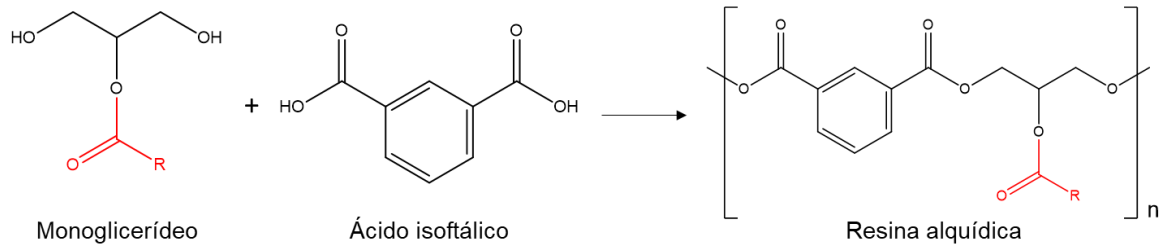
Este método ocorre em duas etapas. A primeira é a reação de alcoólise do óleo com um poliálcool (Figura 10). Também conhecida como reação de transesterificação, um óleo glicerídeo de base vegetal ou animal reage com um poliálcool (glicerol ou pentaeritritol, por exemplo) dando origem a mono ou diglicerídeos. Em geral, a reação é catalisada por catalisadores básicos como o hidróxido ou sais de lítio, óxido de cálcio e conduzidas a temperaturas entre 230 e 250 °C. A efetividade da reação é verificada adicionando, pelo menos dois volumes de metanol para cada volume do produto da alcoólise (FAZENDA, 2005; ANDRADE *et al.*, 1986).

Figura 10 – Exemplo de reação de alcoólise

Fonte: Autoria própria (2023)

Em seguida, resfria-se a carga e adiciona-se um ou mais poliácidos para reagirem com os monoglicerídeos e diglicerídeos formados na primeira etapa e a temperatura é novamente elevada a 210-260 °C (ANDRADE *et al.*, 1986). Nesta etapa ocorre a reação de esterificação (ou poliesterificação) que origina a resina alquídica (Figura 11). Nesta etapa a água é liberada como subproduto.

Figura 11 – Exemplo de reação de polimerização para obtenção de resina alquídica



Fonte: Autoria própria (2023)

2.2.2.2 Síntese via ácidos graxos

Este método é mais utilizado por não necessitar da etapa intermediária presente na síntese via alcoólise, como apresentada na Figura 12. Os reagentes poliácidos, poliálcoois e os ácidos graxos são inseridos juntos ao reator dando início à síntese da resina alquídica a uma temperatura que varia entre 200 e 260 °C (FAZENDA, 2005; ANDRADE *et al.*, 1986).

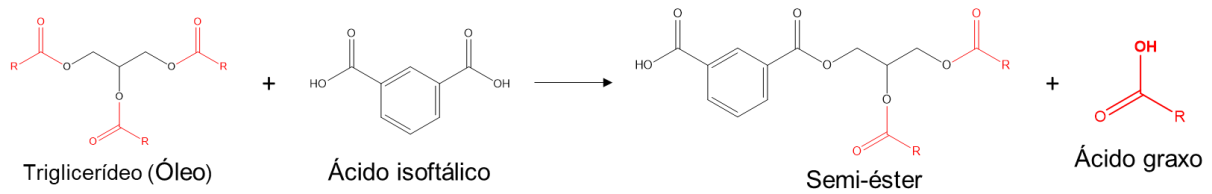
Figura 12 – Exemplo de reação de polimerização via ácidos graxos



Fonte: Autoria própria (2023)

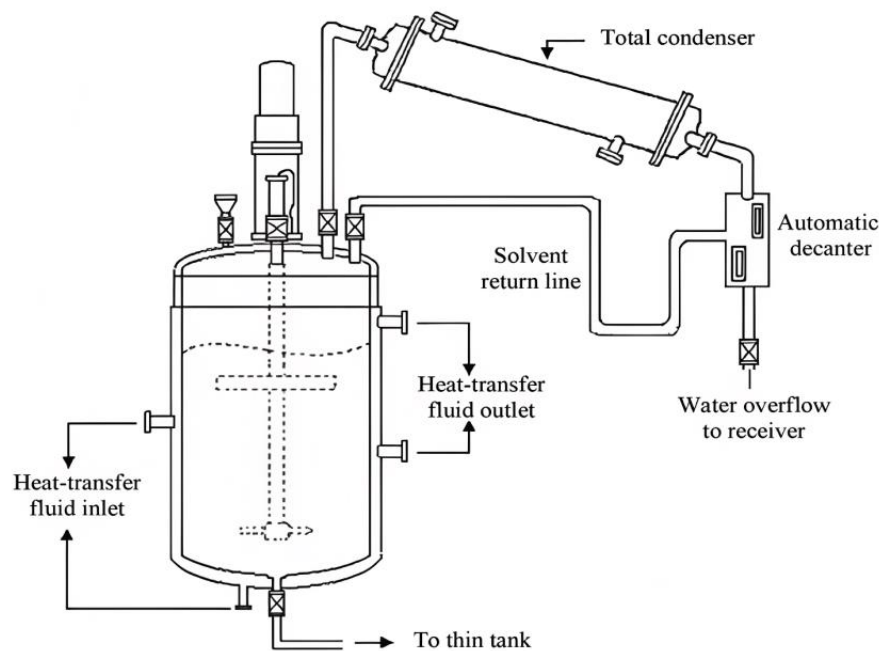
2.2.2.3 Síntese via acidólise

Esta rota sintética utiliza óleos glicerídeos e poliácidos como reagente, sendo comumente empregada quando estes apresentam baixa solubilidade no meio reacional. Ao proceder com a reação, são formados os semi-éster com maior solubilidade que o isoftálico, facilitando e reduzindo o tempo de reação de polimerização. A reação é comumente conduzida a temperaturas mais elevadas (240 a 270 °C), sendo mais rigorosa que a alcoólise (FAZENDA, 2005).

Figura 13 – Exemplo de reação de via acidólise

Fonte: Autoria própria (2023)

A produção em larga escala de resina alquídica ocorre, comumente, em um reator em batelada representado pela Figura 14.

Figura 14 – Equipamento típico de fabricação industrial de resinas alquídicas

Fonte: Hachicha, Moussa e Kolsi (2012)

A construção do reator é tipicamente feita com aço inoxidável nº 316, devido à sua elevada resistência à corrosão (DAVIS, 1994; JONES, 2003). Um típico reator é equipado com um agitador mecânico, para homogeneização da mistura reacional, um encamisamento, para circulação de fluido de transferência térmica e proporcionar controle da temperatura, um condensador total, para recuperação da mistura azeotrópica água-xileno e um decantador, para separação de fases da mistura de água-xileno (o xileno é redirecionado para o reator enquanto a água é removida do sistema). A remoção da água gerada pela reação endotérmica é reversível e favorece a formação de produtos, evitando que o sistema entre em equilíbrio químico. A resina pronta é diluída, em um diluidor com aproximadamente 2,5 vezes o tamanho do reator, para permitir ser bombeada e envasada (JONES, 2003).

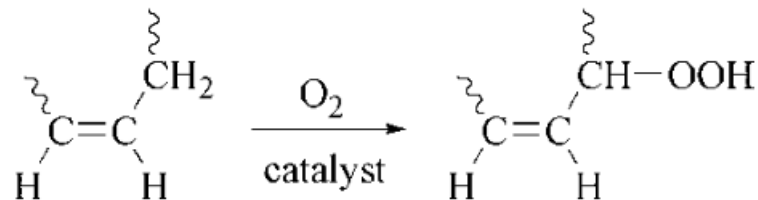
2.3 Formação de filmes de resinas alquídicas

O processo de secagem, ou cura, das tintas para a formação de filmes ocorre envolvendo a (i) evaporação de solvente e a (ii) cura por ligação cruzada (*cross-linking*) da rede polimérica constituída pela resina alquídica (JONES, 2003). Este é um processo de transição entre a resina no estado líquido para um filme integralmente sólido após a aplicação em uma superfície (MARRION, 2004).

A etapa inicial para a formação de filmes ocorre a evaporação de solvente de forma gradual, concentrando os grupos funcionais que interagem entre si com uma velocidade crescente ao passo que o solvente evapora (MARRION, 2004).

As resinas secativas e semi-secativas, características as quais são determinadas pela quantidade de insaturações dos ácidos graxos em sua constituição, são mais suscetíveis à reação com o oxigênio presente na atmosfera e curam em temperatura ambiente ou em temperaturas pouco elevadas. A velocidade de cura é proporcional à quantidade de insaturações presente nos ácidos graxos. O mecanismo da Figura 15 explica tal comportamento, pela ação do oxigênio no carbono alílico formando grupamentos hidroperóxidos (JONES, 2003).

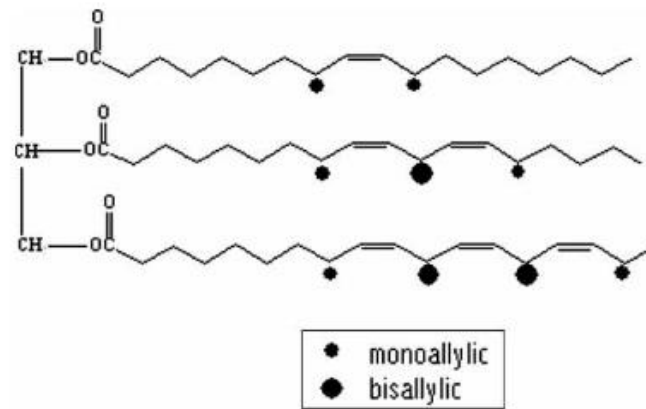
Figura 15 – Mecanismo de auto-oxidação de resinas alquídicas secativas e semi-secativas



Fonte: Jones (2013)

Portanto, uma elevada quantidade de insaturações nos ácidos graxos (Figura 16) permite uma maior formação de pontos reativos para a reação de oxidação pela maior presença de posições alílicas e bis-alílicas, onde o oxigênio interage e posteriormente se liga à radicais livres formados por essa interação.

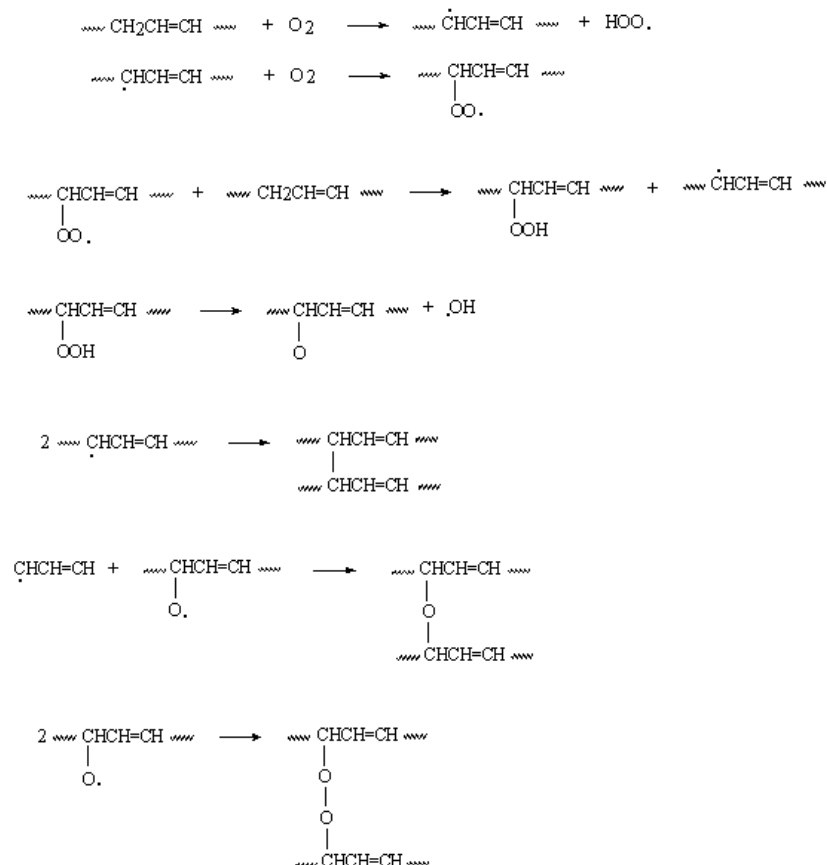
Figura 16 – Ilustração posições alílicas e bis-alílicas em óleo vegetal



Fonte: Petrovic (2008)

Na Figura 17 é mostrado a formação das ligações cruzadas induzidas pela secagem ao ar a partir das interações que ocorrem em virtude das insaturações do óleo secativo e semi-secativo com o oxigênio do ar. Este processo ocorre na formação de filmes sólidos ao serem aplicados como tintas, vernizes ou esmaltes por exemplo.

Figura 17 – Formação de *cross-link* em resina alquídica no processo de secagem ao ar



Fonte: Vilar (2022)

Pequenas quantidades de agentes secantes são comumente utilizadas para catalisar a reação de oxidação, inibindo a ação de antioxidantes naturais presente no óleo vegetal,

facilitando a formação das ligações cruzadas. Os mais comuns são os sais de cobalto, manganês, zircônio, cálcio entre outros cátions de metal (JONES, 2003; HOCH, 2005).

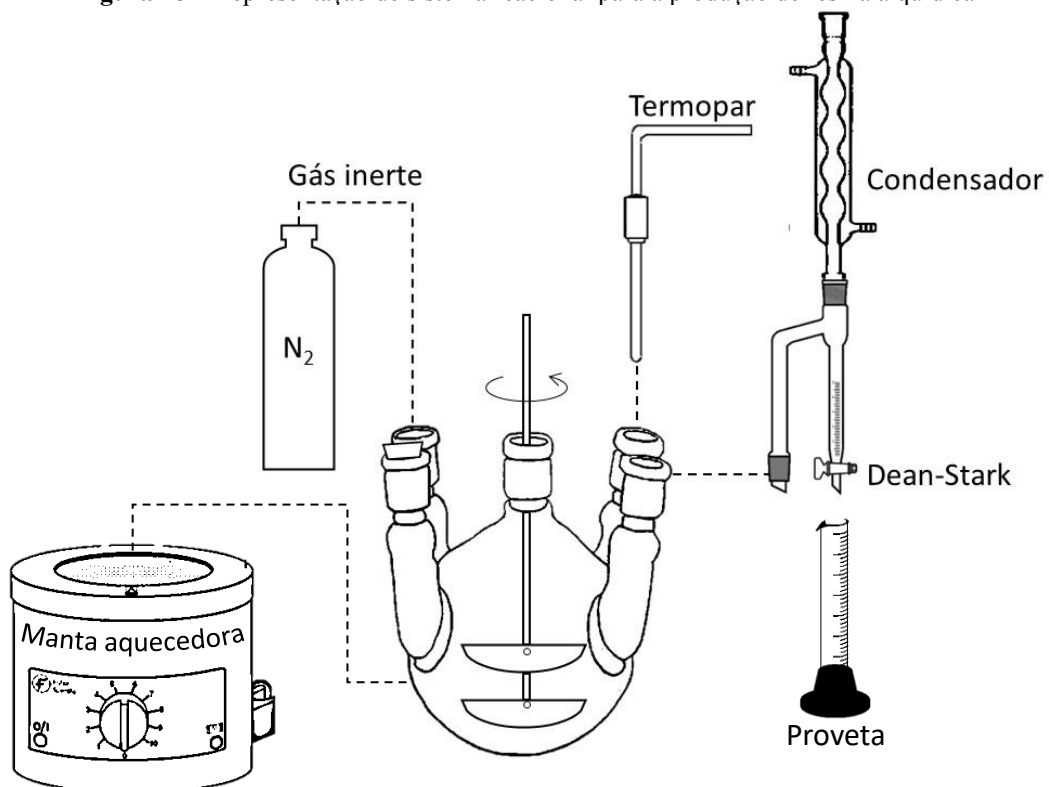
3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Síntese de resina alquídic

Foram utilizados como matérias-primas o óleo de soja degomado, poliálcoois glicerina bidestilada e glicerina loira, poliácido anidrido ftálico, PET pós-consumo, o solvente xileno, catalisador hidróxido de lítio (LiOH). Todos os materiais foram utilizados sem tratamento prévio.

As resinas alquídic foram preparadas em um balão de 5 bocas de 3 L com sistema de agitação, um Dean-Stark e um condensador para separação de água gerada durante a reação, uma manta de aquecimento, um termopar do tipo Pt100 ligado a um controlador para o controle de temperatura do meio reacional na presença de atmosfera de inerte (nitrogênio).

Figura 18 – Representação de sistema reacional para a produção de resina alquídic



Fonte: Autoria própria (2023)

Na síntese da resina alquídic o xileno é utilizado para formar um azeótropo com a água, formando uma mistura com ponto de ebulição constante. Esta condição faz com que a composição do líquido e do vapor apresente a mesma composição. Assim a água gerada é continuamente removida do meio reacional, deslocando o equilíbrio da reação para formação de mais produtos. A imiscibilidade entre a água e o xileno facilita a separação ao condensar e acumulado no Dean-Stark, formando duas fases (água na fase inferior e xileno na superior) (ISAC-GARCÍA *et al.*, 2015).

Foram preparadas 3 resinas alquídicas com diferentes composições, tendo como base a resina padrão (resina A), resina sintetizada com glicerina loira (resina B) e a resina sintetizada com a glicerina loira e PET (resina C). Os reagentes utilizados em cada resina podem ser observados na Tabela 4. Vale ressaltar que todas as resinas sintetizadas são alquídicas curtas em óleo, ou seja, apresentam teor de óleo mássica abaixo de 40% (m/m).

Tabela 4 – Reagentes utilizados na síntese das resinas alquídicas

Reagentes	Resina A	Resina B	Resina C
Óleo de soja	X	X	X
Glicerina bidestilada	X	-	-
Glicerina loira	-	X	X
Hidróxido de lítio	X	X	X
Anidrido ftálico	X	X	X
PET	-	-	X
Xileno (Solvente)	X	X	X

X – Utilizado na formulação da resina

Fonte: Autoria própria (2023)

Primeiramente foi adicionado ao balão o óleo de soja degomado, glicerina e catalisador para a etapa de alcoólise. O reator foi aquecido até 250 °C e mantido por aproximadamente 1 hora. Antes de seguir para a etapa seguinte, foi retirada uma amostra do reator e diluída em metanol à quente na proporção de 1:3 (amostra:metanol), em volume. A obtenção de uma mistura límpida, isto é, alcoólise positiva, sinaliza a conversão dos triglicerídeos a monoglicerídeos, portanto, a finalização desta primeira etapa (IFIJEN, 2022). Quando não atingida alcoólise positiva, foi mantida na temperatura por mais um período até que fosse observada a alcoólise positiva.

Somente para a resina C, após a alcoólise positiva, o reator foi aquecido para 260 °C e adicionado o PET no meio reacional. A dissolução completa do PET foi avaliada visualmente pela ausência de sólidos em suspensão (pontos brancos pós-solidificação de amostragem de resina).

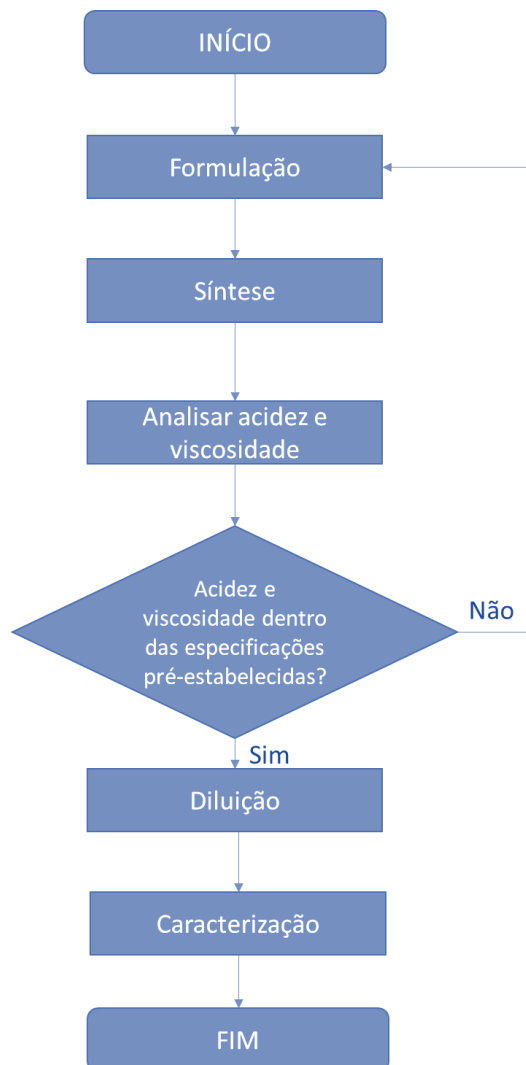
A temperatura do reator foi ajustada para 200 °C para ser realizada a adição do anidrido ftálico, para as resinas A e B após a etapa da alcoólise e para a resina C após dissolução completa do PET. Nesta etapa também foi adicionado o solvente xileno, para que fosse mantido o refluxo contínuo. A temperatura foi mantida e a reação foi acompanhada avaliando-se periodicamente o índice de acidez e a viscosidade Gardner.

A Figura 19 mostra o fluxograma do processo de síntese das resinas alquídicas preparadas para o presente estudo. A formulação da resina é um processo retroalimentado pelos

resultados dos testes exploratórios são determinados pelos resultados de acidez e viscosidade para atingir um resultado satisfatório. A experiência e habilidade do pesquisador são determinantes na execução da síntese para que a reação não passe do ponto ideal e atinja as propriedades desejadas, uma vez que a delonga na interrupção do avanço da reação pode levar a formação de um produto gelatinoso devido à elevação do grau de polimerização.

O índice de acidez e viscosidade Gardner escolhidos para identificação do ponto final de reação, antes da diluir, foi determinado em 15-20 mgKOH/g e de Z2 a Z4, respectivamente.

Figura 19 – Fluxograma de processo para síntese e caracterização de resina alquídica.



Fonte: Autoria própria (2023)

3.2 Neutralização de resina alquídica

As resinas preparadas no presente estudo foram neutralizadas para avaliar o desempenho como material anticorrosivo à base de água. A neutralização ácido-base é uma etapa essencial para o preparo de resinas alquídicas à base de água.

O componente utilizado para realizar a neutralização foi a trietilamina (TEA), adicionada gota a gota em quantidade estequiométrica, na resina em agitação constante (1000 rpm, hélice tipo cowle). A quantidade de trietilamina (m_{TEA}) foi calculada com base no índice de acidez (IA) e o NV de cada resina, conforme Equação (4) e (5) (YUN *et al.*, 2020).

$$M_{eq} = \frac{MM_{TEA}}{N_f} \quad (4)$$

$$m_{TEA} = m_{resina}(g) \times N.V.(\%) \times \frac{I.A.}{56100} \left(\frac{mol}{g}\right) \times M_{eq} \quad (5)$$

Em que, M_{eq} é a massa equivalente, MM_{TEA} é a massa molar de trietilamina (101,19 g/mol), N_f é o fator N (valor é 1, que é quantidade de prótons que a base TEA recebe), m_{TEA} é a massa de TEA para neutralizar a resina e m_{resina} é a massa de resina.

3.3 Caracterização

3.3.1 Caracterização das resinas alquídicas

3.3.1.1 Índice de acidez

A determinação do índice de acidez (IA) foi realizada pela titulação ácido-base, sendo o titulante uma solução de hidróxido de potássio e o titulado uma amostra da resina alquídica diluída em aproximadamente 50 mL de solução neutralizada de xileno/etanol (1:1 em volume) com 3 gotas de indicador fenolftaleína. A cada hora de reação de esterificação foi retirada uma alíquota de resina para acompanhamento do avanço da reação. O índice de acidez foi calculado em base seca, ou seja, com base nos sólidos da alíquota, conforme Equação (6).

$$IA \text{ (mg KOH/g)} = \frac{V \cdot M \cdot MM_{KOH}}{m \cdot NV} \quad (6)$$

Onde, V (mL) é o volume de hidróxido de potássio gasto na titulação, M (mol/L) é a molaridade do titulante ajustado pelo fator de correção, MM_{KOH} é a massa molar do titulante (56,1 g/mol) m (g) é a massa de amostra, NV (%) é o teor de não-voláteis.

Para as alíquotas retiradas para análise durante a reação, o NV é calculado teoricamente conforme Equação (7).

$$NV (\%) = \frac{(m_{total} - m_{destilado} - \sum m_{amostra}) - m_{solvente}}{(m_{total} - m_{destilado} - \sum m_{amostra})} \quad (7)$$

Onde m representa a massa dos respectivos elementos representados pelos subíndices: total (todos reagentes e solvente inseridos no reator); destilado (água gerada e outras substâncias voláteis retiradas do sistema); amostra (alíquotas retiradas de tempos em tempos para avaliação do grau de avanço da reação) e solvente (solvente orgânico inserido no reator para destilação azeotrópica).

3.3.1.2 Viscosidade Gardner

A determinação da viscosidade cinemática é realizada mediante a comparação da velocidade de deslocamento da bolha de ar através de um líquido da amostra e um padrão que serve como referencial. O resultado é expresso por uma letra determinada de acordo com a escala do padrão.

As amostras a ser analisadas e os padrões, condicionadas em tubos padrão de vidro MT (grau A) transparentes (Figura 20), são ambientadas em mesmas condições de temperatura em banho-maria por um período de no mínimo 10 minutos. Os tubos padrão são selados com líquidos de viscosidade conhecida e a escala completa varia de A5 (líquido de menor viscosidade, 0,005 Stokes) a Z10 (líquido de maior viscosidade, 1000 Stokes).

Na etapa de reação de esterificação, a cada 1 hora de reação foi retirada uma amostra e diluída em xileno a 50% de sólidos para avaliação e acompanhamento da viscosidade da resina.

Figura 20 – Padrões para determinação de viscosidade Gardner



Fonte: BYK INSTRUMENTS (2022)

3.3.1.1 Viscosidade Brookfield

O método consiste em determinar a viscosidade dinâmica de um material fluido aplicando-se uma força de cisalhamento constante e uniforme em movimento rotacional com auxílio de um disco utilizando o equipamento viscosímetro Brookfield (Figura 21).

A viscosidade dinâmica da resina foi medida em um béquer de 600 mL com a temperatura ajustada previamente em 25 °C. Foi escolhido o spindle de número 3 (elemento rotacional) para todas as medidas e a velocidade ajustada de modo que a leitura na escala do

aparelho ficasse o mais próximo do ponto central da escala (com escala variando de 0 a 100). O valor da viscosidade dinâmica foi então calculado multiplicando-se o valor obtido na leitura da escala do viscosímetro pelo fator de multiplicação, que é tabelado e está associado ao spindle e velocidade usados na medição.

Figura 21 – Viscosímetro Brookfield



Fonte: AEPI DO BRASIL (2022)

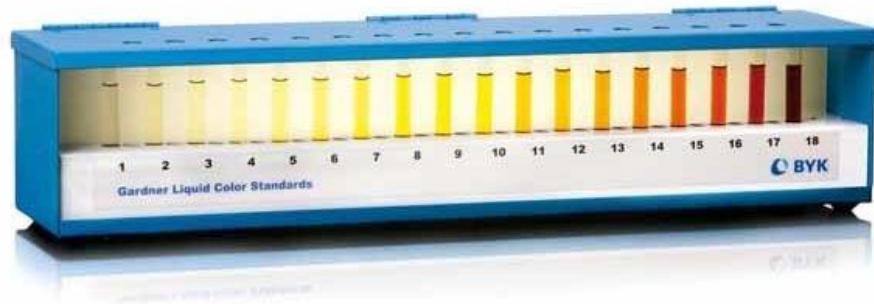
3.3.1.2 Cor Gardner

A cor Gardner é um método utilizado para avaliação de líquidos transparentes (ácidos graxos, óleos, vernizes, soluções de resinas, por exemplo) em que a cor da amostra é determinada perante comparação com padrões Gardner (veja Figura 22). Vale ressaltar que a análise deve ser realizada com iluminação adequada.

Os tubos utilizados para determinar a cor Gardner são os mesmos empregados na análise de viscosidade Gardner. A escala de coloração dos padrões varia de 1 (líquido mais claro, levemente amarelado) à 18 (líquido mais escuro, marrom avermelhado).

Ao final de cada reação, a resina diluída em xileno foi comparada aos tubos Gardner de referência e avaliada qual mais se aproxima da amostra.

Figura 22 – Padrões de cor Gardner



Fonte: BYK INSTRUMENTS (2022)

3.3.1.3 Teor de não-voláteis

As substâncias não-voláteis da resina foram determinadas, isto é teor de não-voláteis, em base mássica, pela média do teste em triplicata. Cerca de um grama de amostra foi pesado, em balança analítica, em recipiente de alumínio (com peso conhecido) e aquecido em estufa a 145 °C por 45 minutos. O recipiente com o resíduo após este processo é pesado novamente e calculado o teor de não-voláteis conforme Equação (8).

$$NV (\%) = \frac{\text{peso final (g)} - \text{peso recipiente(g)}}{\text{peso amostra (g)}} \cdot 100 \quad (8)$$

Em que o peso final é a soma do peso do recipiente com a amostra após procedimento de aquecimento na estufa.

3.3.1.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica que permite a identificação de grupos funcionais em compostos orgânicos e a caracterização de sua estrutura química. Isso é possível devido às diferentes absorções de radiação eletromagnética de comprimento de onda específico, pelos diferentes grupos funcionais, ao longo do espectro de infravermelho. A FTIR é considerada uma técnica de análise "não-destrutiva", o que significa que a amostra não precisa ser modificada ou destruída durante o processo de análise.

Na área de tintas e revestimentos, a espectroscopia de infravermelho por FTIR é uma ferramenta fundamental para o desenvolvimento de novos materiais. Isso porque permite a avaliação das propriedades físicas e químicas das resinas poliméricas utilizadas na formulação desses materiais, incluindo a identificação de grupos funcionais presentes e a caracterização da

estrutura química. Isso auxilia no desenvolvimento de novos materiais com melhores propriedades contra às intempéries ambientais.

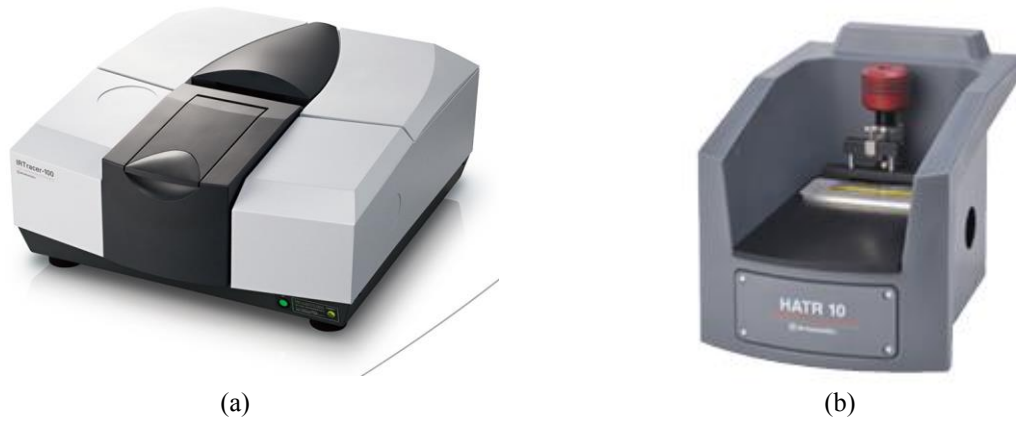
Além disso, a espectroscopia de infravermelho também é utilizada para monitorar e controlar a qualidade dos materiais produzidos, garantindo que eles atendam aos requisitos especificados. Portanto, a espectroscopia de infravermelho por FTIR é uma técnica crucial para garantir a qualidade e desenvolvimento de novos materiais para a indústria de tintas e revestimentos.

O equipamento usado para realizar a análise de FTIR foi o IRTracer-100, da Shimadzu, no modo de aplicação pelo método de reflexão total atenuada (ATR ou HATR) (Figura 23). Este foi acoplado a um HATR 10 (tipo horizontal atenuado total de reflexão integral com compartimento de amostra) (Figura 23). É uma técnica de análise infravermelha que usa um ângulo de incidência específico para gerar luz infravermelha que é totalmente refletida na superfície, usada principalmente para estudos de propriedades químicas e físicas de amostra tanto líquidas quanto sólidas, em forma de filme ou borrachas e plástico planos (SHIMADZU, 2023).

A amplitude de varredura permitida pelo HATR se limita ao intervalo de número de ondas de 4600 a 700 cm^{-1} . Deste modo, o intervalo de análise foi definido por esta restrição. A resolução do equipamento é de 0,25 cm^{-1} , e foi definido para realizar a coleta de espectros 64 vezes para melhorar a acurácia e definição dos dados colhidos. Foi depositado sobre os acessórios HATR uma alíquota das resinas sintetizadas em pequena quantidade, cerca de 500 μL , avaliado de modo visual.

A principal diferença entre FTIR convencional e HATR-FTIR é que HATR-FTIR requer que um cristal, geralmente feito de ZnSe ou Ge, seja colocado entre a amostra e o detector, enquanto FTIR não. Este cristal permite que a luz infravermelha penetre na amostra sem ser absorvida, o que torna possível medir amostras que são transparentes ou opacas. Para amostras muito espessas, o HATR-FTIR é a melhor opção porque o cristal facilita a penetração da luz e permite medições mais precisas. Além disso, o HATR-FTIR é mais sensível que o FTIR e, portanto, é mais adequado para a análise de materiais com baixas concentrações, tornando a análise mais acurada.

Figura 23 – Equipamento FTIR: (a) Shimadzu modelo IRTracer-100 e (b) HATR 10 para acoplamento



Fonte: SHIMADZU CORPORATION (2023)

3.3.1.1 Tolerância em água

A solubilidade é a propriedade que determina a capacidade de um soluto de se dissolver em um solvente. A solubilidade depende de fatores como a temperatura, a quantidade de soluto e solvente e a natureza das substâncias envolvidas.

Diante da necessidade de desenvolvimento de tintas à base de água, devido ao apelo ambiental para a redução do uso de solventes orgânicos voláteis, a incompatibilidade da base polimérica da tinta com água requer alterações na formulação tanto da resina quanto do produto (tinta ou verniz). Deste modo é necessário entender a tolerância em água das resinas desenvolvidas.

Para avaliar a solubilidade e a compatibilidade com água de uma resina, foi realizado o seguinte procedimento experimental: pesou-se 1 g da resina em um béquer de 100 mL e colocou-se o béquer sobre uma folha de papel sulfite com marcações e linhas. Adicionou-se água deionizada gradualmente, sempre misturando com um bastão de vidro, até que se observasse os primeiros sinais de turbidez, ou seja, quando as marcações e linhas ficassem difíceis de visualizar. A quantidade de água adicionada foi registrada e usada para calcular o teor de água, ou coeficiente de solubilidade da resina em água. A metodologia foi adaptada da norma ASTM D 5062-09.

3.3.1.2 Molhabilidade

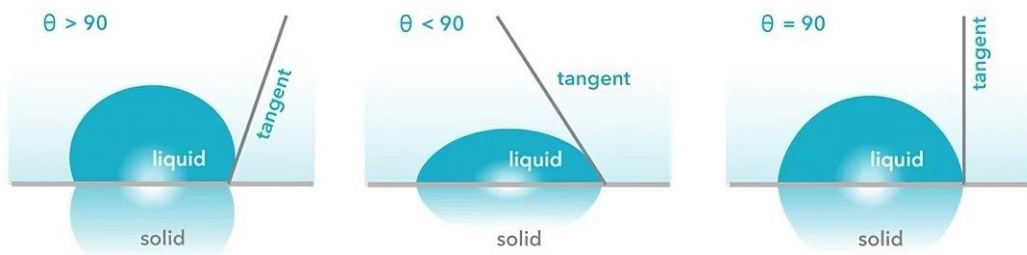
O ângulo de contato é uma medida de interação líquido-sólido. Usualmente é usada para mensurar o grau de molhabilidade da superfície sólida por um determinado líquido. Na indústria de tintas e revestimentos, o umedecimento de um substrato é um parâmetro de grande interesse e auxilia na identificação dos melhores substratos para aplicação bem como ajustes a serem realizados para melhorar a aderência do revestimento.

Um dos métodos usados para realizar esta medida é o método da gota sessil, que consiste em capturar o ângulo formado pela base da gota com a superfície plana. Com auxílio de uma pipeta de Pasteur foi adicionada uma gota de resina sobre uma superfície de aço galvanizado (mesmo substrato usado para análise de corrosão) tratada com solvente xileno e acetona para remoção de impurezas. A imagem lateral da gota foi capturada para análise do ângulo de contato.

A análise das imagens da gota foi realizada com o software ImageJ (SCHNEIDER; RASBAND; ELICEIRI, 2012), tendo como recurso auxiliar (*plug-in*) o Contact Angle. O ângulo de contato foi medido via aproximação da elipse.

O ângulo de interação entre a gota e o substrato indica o grau de molhabilidade e adesão da combinação dos dois componentes em análise e é um parâmetro amplamente abordada na literatura (KELLER; BROJE; SETTY, 2007). Valores baixos de ângulo de contato (menores que 90°) indicam elevada molhabilidade e adesão. Já valores elevados (acima de 90°) estão relacionados à uma baixa molhabilidade, devido à baixa afinidade química entre o líquido e a superfície na qual está depositada. A Figura 24 representa os diferentes ângulos entre essas interações.

Figura 24 – Ângulo de contato entre líquido e superfície sólida



Fonte: NANOSCIENCE INSTRUMENTS (2023)

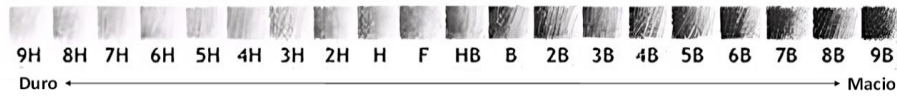
3.3.2 Caracterização de desempenho da resina alquídica

3.3.2.1 Dureza a lápis

A dureza do filme da resina aplicada foi realizada pela análise de dureza a lápis, seguindo os procedimentos da norma ASTM D3363-05. Este é um método qualitativo para determinar a dureza de um revestimento, visando avaliar a resistência e robustez contra danos mecânicos como a abrasão. Um conjunto de lápis são utilizados, iniciando pelo de maior dureza. A escala de dureza segue a seguinte ordem, iniciando pelo mais macio ao mais duro: 9B, 8B, 7B, 6B, 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, F, H, 2H, 3H, 4H, 5H, 6H (Figura 25). Com o auxílio de um aparato (Figura 26) o lápis é posicionado em um ângulo de 45° e aplicado uma força constante

e empurrado sobre a superfície do filme. A dureza do filme é determinada pelo lápis de menor dureza que não deixa marca com grafite.

Figura 25 – Escala de dureza de lápis



O filme foi preparado sobre uma placa de vidro utilizando um extensor espiral de 100 μm e deixado secar por 7 dias. As resinas preparadas foram padronizadas de acordo com o menor teor de sólido, adicionando a quantidade de solvente xileno, de modo que todas apresentassem o mesmo teor de sólidos.

Figura 26 – Aparato para ensaio de dureza a lápis



Fonte: ISOLABO OMICRON (2023)

3.3.2.2 Análise Mecânica Dinâmica (DMA)

A técnica de análise mecânica dinâmica (Dynamic Mechanical Analysis - DMA) é utilizada para medir propriedades mecânicas e viscoelásticas de materiais poliméricos (termoplásticos, termofixos, elastômeros), cerâmicos e metálicos. É capaz de prever o comportamento do material nas condições de seu uso.

Através desta técnica, é possível melhorar o entendimento do comportamento de tintas, por exemplo. Com os dados fornecidos pelo DMA pode-se estimar a resistência dos revestimentos à deformação, permitindo identificar se haverá rachaduras ou descascamentos quando aplicado ao substrato de interesse (PATRA; AJAYAN; NARAYANAN, 2020). E, assim como a análise de DSC, o DMA também permite determinar o ponto de transição vítrea (T_g) através da mudança de comportamento mecânico do material.

A DMA é uma ferramenta amplamente utilizada em aplicações como o desenvolvimento de novos materiais, a otimização de processos de produção e a avaliação da

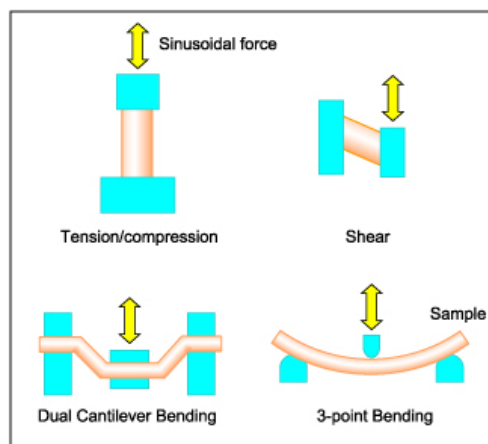
resistência ao envelhecimento. A DMA também pode ser usada para investigar a influência de fatores como temperatura, umidade e carga no comportamento mecânico de um material.

Em um experimento de DMA, uma amostra de material é submetida a deformações cíclicas controladas e sua resposta mecânica é medida em tempo real. A DMA pode ser usada para medir propriedades mecânicas como módulo de elasticidade, módulo de cisalhamento e resistência à tração, bem como propriedades viscoelásticas como o módulo de armazenamento e o módulo de perda.

A técnica de DMA é realizada por meio de um equipamento especialmente projetado, que geralmente consiste em uma célula de amostra, um sistema de aquecimento, um sistema de medição de força e um sistema de controle de temperatura. A amostra é submetida a uma deformação cíclica controlada, enquanto sua resposta mecânica é medida em tempo real.

Em um experimento realizado por DMA, basicamente, o corpo de prova do material a ser analisado é submetido a forças externas oscilatórias senoidal (diferentes modos podem ser testados, Figura 27) e o seu comportamento é avaliado em diferentes temperaturas ou ao longo do tempo.

Figura 27 – Possibilidades de modos operacionais para aplicação de tensão em DMA



Fonte: “Principle of Dynamic Mechanical Analysis (DMA): Hitachi High-Tech GLOBAL”, [s.d.]

A percepção da força aplicada, entretanto, pode não ter efeito de deformação/tensão imediata no material, apresentando um atraso de resposta. Essa diferença de fase, ou ângulo de atraso (δ), entre a força aplicada e a resposta pode ser de 0° para um material perfeitamente elástico, 90° para um material puramente viscoso e viscoelástico para qualquer outro valor entre esse intervalo (Figura 28). Deste modo, a aplicação de uma tensão senoidal pode ser representada por:

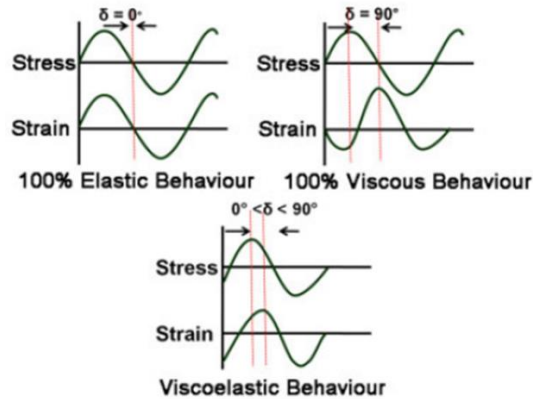
$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \text{sen}(\omega t) \quad (8)$$

E, a deformação gerada pela aplicação desta força externa por:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cdot \text{sen}(\omega t) \cdot \cos(\delta) + \varepsilon_0 \cdot \cos(\omega t) \cdot \text{sen}(\delta) \quad (9)$$

Onde, ω é a frequência de oscilação e o t é o tempo.

Figura 28 – Comparativo de comportamento de materiais elásticos, viscosos e viscoelásticos



Fonte: Patra, Ajayan e Narayanan (2020)

Outras propriedades essenciais viscoelásticas obtidas pelo DMA com módulo complexo (E^* , representa a rigidez do material), módulo elástico (E'), módulo viscoso (E'') e o fator de perda ($\tan \delta$):

$$E^* = E' + iE'' \quad (10)$$

$$E' = (\sigma_0/\varepsilon_0) \cdot \cos\delta = E^* \cdot \cos\delta \quad (11)$$

$$E'' = (\sigma_0/\varepsilon_0) \cdot \text{sen}\delta = E^* \cdot \text{sen}\delta \quad (12)$$

$$E''/E' = \tan \delta \quad (13)$$

A técnica de análise mecânica dinâmica (DMA) é amplamente utilizada na indústria de resinas e tintas para avaliar as propriedades mecânicas e viscoelásticas desses materiais. Alguns exemplos de aplicações da DMA em resinas e tintas incluem: estudo da influência de diferentes polímeros e aditivos na resistência mecânica e viscoelasticidade de resinas epóxi (BADAGLIACCO; VALENZA, 2021); poliuretanos com nanopartículas de TiO_2 (SABZI *et al.*, 2009); poliuretanos com base acrílica e incorporação de nano-sílica (ZHOU *et al.*, 2002); resina alquídica modificada com acrilatos para cura UV (WANG; THOMAS; SOUCEK, 2023) entre muitos outros casos.

Os corpos de prova para análise de DMA foi realizado aplicando-se a resina pura sobre uma chapa metálica (aço galvanizado) utilizando um extensor de 100 μm e avaliado periodicamente o comportamento viscoelástico. Para amostras com pegajosidade, a análise não foi possível ser realizada. O equipamento usado para a análise de DMA foi o modelo DMA 242

E Artemis da NETZSCH (Figura 29(a)). As análises foram conduzidas com variação de temperatura de 10 °C até 145 °C, com taxa de aquecimento de 2,5 °C/min. A frequência de deformação usada foi de 1000 Hz. O suporte usado para fixação do corpo de prova com a resina foi do tipo flexão em cantilver (Figura 29(b)).

Figura 29 – (a) Equipamento NETZSCH modelo DMA 242 E Artemis e (b) suporte do tipo flexão em cantilver.



Fonte: NETZSCH, 2023

3.3.2.3 Proteção anticorrosiva

A proteção de substratos metálicos com vernizes, tintas e outros tipos de revestimento são aspectos essenciais não só para ressaltar a estética de um objeto, mas também exerce a função de aumentar o seu tempo de vida útil e prolongar a sua integridade.

Um teste empregado amplamente para avaliar a proteção contra a corrosão é o teste de névoa salina neutra (ou *neutral salt spray*). Este teste consiste em acelerar o processo de corrosão inserindo o corpo de prova a ser avaliado em um ambiente altamente corrosivo, como um ambiente salino, com névoa de elevado teor de cloreto de sódio.

O teste foi realizado em uma câmara salina (Figura 30) operada a temperatura de 35 °C com névoa salina neutra (cloreto de sódio 5% (base mássica) e umidade relativa de 97%) com suportes para os corpos de prova com inclinação de 30°.

Figura 30 – Câmara Corrosão de salt spray Tradicional da Equilam, série SSe



Fonte: EQUILAM (2023)

O preparo do filme de resina foi realizado sobre um substrato metálico de aço galvanizado. O substrato foi desengraxado e limpo com xileno e acetona. A resina foi aplicada com um extensor do tipo bloco com altura de 75 μm . Após a aplicação, os corpos de prova foram secados/curados ao ar, em condições ambientes, por 7 dias. A espessura de camada seca foi avaliada com um medidor Elcometer 456 (Figura 31), adquirindo medidas em 20 pontos distintos do filme da resina alquídica aplicada sobre chapa de aço galvanizado.

Figura 31 – Equipamento Elcometer 456 para mensurar espessura de camada



Fonte: Elcometer (2023)

Ao fim do processo de cura, as bordas das chapas metálicas com a resina foram isoladas com uma tinta epóxi para proteger o avanço da corrosão a partir destas áreas. Assim, foram deixadas para secagem das bordas por 24 horas antes de iniciar o teste de névoa salina. O acompanhamento do grau de corrosão foi realizado periodicamente e registradas imagens para posterior quantificação de área atingida pela corrosão.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análise das resinas

Após a identificação das especificações desejadas para as resinas, estas foram analisadas. Os resultados destes testes foram sumariados na Tabela 5 e melhor detalhadas nas seções a seguir.

Tabela 5 – Resultados de caracterização das resinas preparadas

Propriedades	Resina A	Resina B	Resina C
Índice de acidez (mgKOH/g)	18,71	10,72	14,97
Viscosidade Gardner	Z+	Z3-	Z1-
Viscosidade Brookfield (cP)	2300	5650	2550
Cor Gardner	8 – 9	4 – 5	10 – 11
NV (%)	61,76	44,21	59,06
Secagem após 7 dias ^(a)	Completa	Incompleta	Completa
Dureza a lápis	HB	N/A	B

(a) Secagem em temperatura e atmosfera ambiente.

Fonte: Autoria própria (2023)

4.1.1 Índice de acidez

O índice de acidez é um parâmetro importante na análise de resinas para aplicação em tintas e revestimentos. Quando uma resina tem um índice de acidez alto, significa que ela tem uma quantidade elevada de grupos ácidos, como carboxilas ou hidroxilas. Esses grupos podem reagir com outros componentes da tinta ou revestimento, afetando as propriedades do produto, como adesão, estabilidade, resistência à água e viscosidade. Por isso, é fundamental considerar o índice de acidez da resina na escolha do material para garantir a qualidade e a estabilidade do produto.

A acidez final das resinas A, B e C foram de 18,71, 10,72 e 14,97 mgKOH/g, respectivamente. A variação elevada para os valores finais está relacionada com a delonga no tempo de processamento da resina após atingir o intervalo de acidez desejada. O valor para resfriar e diluir a resina foi determinada para o intervalo de 15 a 20 mgKOH/g. Deste modo, percebe-se que o tempo para interromper (resfriar e diluir) a reação para a resina B foi mais demorada visto que sua acidez final foi a mais baixa, elevando o grau de avanço e polimerização desta em relação às demais. Ou ainda, a velocidade de avanço da reação foi maior para a resina B, em relação às outras resinas, o que levou à rápida redução do índice de acidez. Este fator afeta diretamente a velocidade e qualidade na secagem do filme (ELBA, 2018).

4.1.2 Viscosidade Gardner

A viscosidade de Gardner para as resinas A, B e C foram de Z+, Z3- e Z1-, respectivamente. A ordem de viscosidade está em conformidade com os resultados de índice de acidez. Quanto menor o índice de acidez final, indica um maior avanço da reação de polimerização, uma vez que os ácidos são consumidos aumentando o tamanho de cadeia polimérica. Assim, a tendência é que o valor de viscosidade também seja maior. Isso se confirma pela viscosidade em ordem decrescente para as resinas: $B > C > A$, sendo a resina B com a menor acidez e a resina A com a maior acidez.

Interessante observar que a resina B, mesmo com o menor teor de sólidos (NV), ainda assim é a amostra mais viscosa. Evidenciado pela baixa acidez desta resina, há uma relação direta com o seu grau de polimerização, que está diretamente atrelada ao aumento de massa molecular da cadeia polimérica. Este é um efeito decorrente da redução das taxas de difusão translacional e frequência de colisão que acontece com o crescimento e entrelaçamento das cadeias poliméricas (MANDAL, 2013).

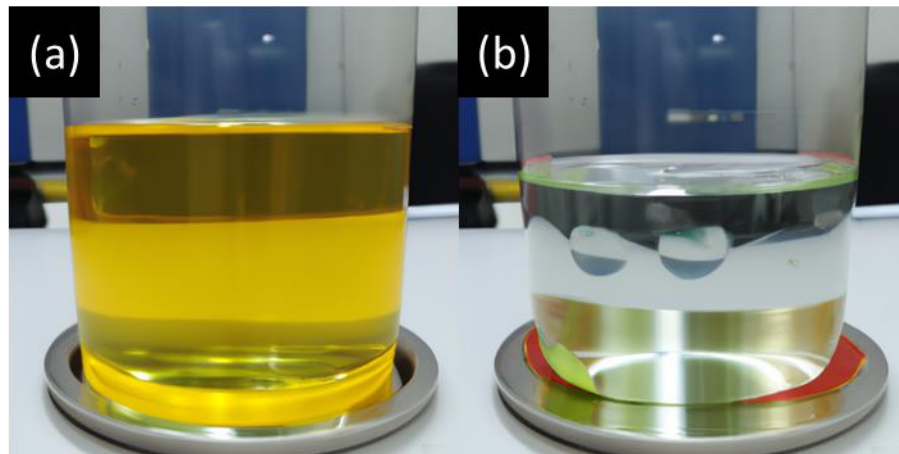
4.1.3 Viscosidade Brookfield

O mesmo comportamento da viscosidade Gardner pode ser observado para a viscosidade Brookfield. As resinas seguem a mesma ordem de viscosidade: B (5650 cP) > C (2550 cP) > A (2300 cP).

4.1.4 Cor Gardner

Na escala Gardner, quanto maior o valor, mais escura e amarronzada/acastanhada é a coloração. As resinas A, B e C apresentaram cor Gardner 8 – 9, 4 – 5 e 10 – 11, respectivamente. A resina B foi a que apresentou coloração mais clara e próxima do espectro amarelado, sendo um dos motivos dessa coloração o seu grau de diluição que foi a maior entre as amostras comparadas. As resinas A e C mostraram coloração mais escura que a resina B. Entretanto, a resina C foi mais escura devido ao efeito da glicerina loira que apresenta uma concentração de impurezas elevada de coloração mais escura, sendo visível pela comparação entre a glicerina bidestilada e a glicerina loira, como pode ser observado pela Figura 32. A contaminação de componentes residuais com ions carboxilados (COO^-), grupamentos cetônicos e aldeídos (C=O) de ésteres e ácidos carboxílicos são responsáveis pela coloração característica amarelada que refletem na coloração da resina alquídica (HUSSAIN, MISHRA, 2020). Este efeito, entretanto, apresenta menor relevância para a resina B, justamente pela diluição destas impurezas.

Figura 32 – Coloração de glicerina (a) loira e (b) bidestilada



Fonte: A autoria própria (2023)

4.1.5 Teor de Não-Voláteis

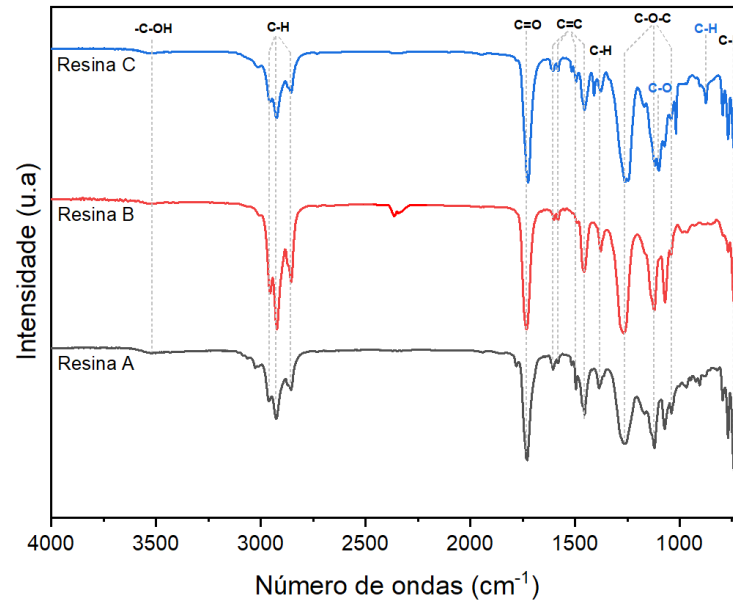
O valor NV determinado para as resinas A, B e C foi de 61,76%, 44,21% e 59,06%, respectivamente. Isto é, 38,24%, 55,79% e 40,94% em teor de solvente. Estas resinas se classificariam como algo próximo de revestimentos de tinta convencional, em termos de teor de solvente, a qual varia de 45 a 70% em conteúdo de solvente em sua composição (STREITBERGER, GOLDSCHMIDT, 2018). Os materiais não voláteis são os componentes responsáveis pela formação do filme do revestimento com o aumento do grau de polimerização, ou *cross-linking*, da resina no processo de cura. E, adicionado à evaporação do solvente, é um parâmetro ajustado de acordo com a aplicação desejada ao seu respectivo produto. O intervalo de NV também permite ajustar a viscosidade do produto e regular a velocidade de secagem para que se obtenha um filme adequado para a proteção de superfícies.

Em termos ambientais, quanto maior o valor de NV menor é a emissão de componentes agressivos ao meio ambiente pela eliminação de VOC's para a atmosfera. Entretanto, em muitos casos é necessário que seja adicionado mais solvente para melhorar a manuseabilidade e aplicabilidade como produto. Neste aspecto, a resina B apresenta grande desvantagem devido ao elevado teor de solvente necessário para atingir viscosidade manuseável. É sempre importante equilibrar e modificar a formulação de resinas a base de solvente, visando obter um produto de baixo impacto ambiental, sem que este perca suas propriedades fundamentais.

4.1.6 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

A caracterização dos grupos funcionais das resinas preparadas (A, B e C) podem ser observados na Figura 33 e os picos característicos de cada resina foram associados com seus respectivos modos vibracionais caracterizando o seus grupos funcionais (Tabela 6).

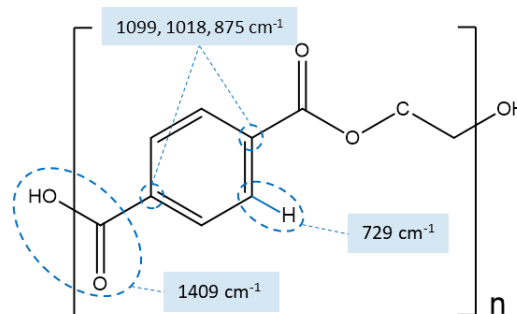
Figura 33 – Resultado da análise de FTIR para as resinas preparadas



Fonte: Autoria própria (2023)

As resinas A e B se diferenciam pela modificação de matéria-prima glicerina bidestilada e glicerina loira. A molécula substituída em si é a mesma, ressalva certas impurezas, e, portanto, não foram identificados picos ou bandas divergentes entre estas pelo espectro de FTIR. Já para a resina C, é possível identificar os picos 1099, 873 e 729 cm^{-1} correspondentes aos modos vibracionais presentes no PET: estiramento C-O, dobramento C-H de benzeno para-dissubstituído, estiramento -H aromático, respectivamente, única diferença de matéria-prima em relação às resinas A e B. Estes grupos característicos podem ser identificados na molécula de PET conforme destacado na Figura 34.

Figura 34 – Grupos funcionais característicos da molécula de PET



Fonte: Autoria própria (2023)

Tabela 6 – Picos característicos de análise FTIR das resinas preparadas

Grupos funcionais	Pico de infravermelho (cm⁻¹)			
	Resina	A	B	C
Estiramento -OH		3518	3530	3524
Estiramento C-H de oleofinas		2962	2955	2954
Estiramento C-H alifático		2924	2924	2924
		2854	2856	2855
Estiramento C=O de éster		1730	1730	1724
Estiramento C=C aromático		1604	1600	1602
		1579	1580	1580
		1496	1490	1495
		1454	1458	1454
Dobramento simétrico e assimétrico de grupos metílicos		1496,	1490	1495
		1377	1379	1377
Dobramento dentro do plano de -OH de ácidos carboxílicos		-	-	1409
Estiramento C-O-C ligado a parte alifática e aromática		1259	1269	1259
		1122	1122	1119
		1040	1041	1042
Composto aromático para-dissubstituído				1099
		-	-	1018
Estiramento -H aromático				875
		-	-	729
Dobramento fora do plano de C-H aromático		742	742	742
		700	705	692

Fonte: Autoria própria (2023)

4.1.7 Tolerância em água

Os resultados de tolerância em água das resinas neutralizadas, avaliadas visualmente, podem ser vistos no Quadro 2. O percentual de água, em base mássica, inserido nas resinas A, B e C no limite de turbidez preestabelecida foi de 3,2%, 1,6% e 1,8%, respectivamente. Deste modo, a resina A apresenta maior compatibilidade com a água.

Quadro 2 – Compatibilidade da resina A, B e C neutralizadas em água

Resina A (%m/m)				
Resina	100	96,9	96,8	95,5
Água	0	3,1	3,2	4,5
Resina B (%m/m)				
Resina	100	98,5	98,4	98,4
Água	0	1,5	1,6	2,2
Resina C (%m/m)				
Resina	100	98,3	98,2	97,6
Água	0	1,7	1,8	2,4

Fonte: Autoria própria (2023)

Um dos fatores que levam a menor compatibilidade à água para as resinas B e C é o baixo teor de NV, elevando o teor de solvente orgânico destas. Uma vez que o solvente é o xileno, um composto apolar, apresenta baixa solubilidade em água. Além disso, a elevada acidez da resina A aumenta o grau de interação e compatibilidade com a água devido ao grupamento hidroxila dos ácidos graxos. A baixa acidez nas demais resinas, por apresentar valores inferiores contribuem para a menor tolerância em água.

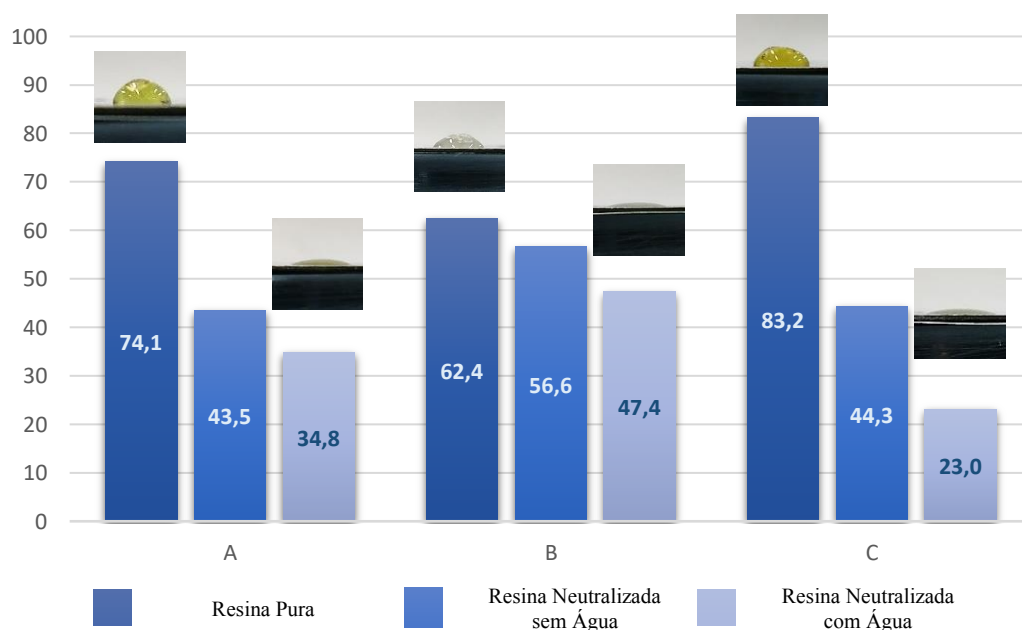
4.1.8 Molhabilidade

O teste de ângulo de contato obtido sobre substrato metálico (aço galvanizado), que possui uma superfície hidrofílica, está disponibilizado na Figura 35 (LI *et al.*, 2018). É possível observar um comportamento similar para todas as resinas. Ao passo que a resina pura é neutralizada com TEA (resina neutralizada sem água) e é adicionada a água deionizada, conforme limite de tolerância identificada no item 4.1.7 (resina neutralizada com água), o ângulo de contato diminuiu. Isto é, a molhabilidade do substrato foi melhorada. Sendo assim,

as resinas neutralizadas apresentam melhor afinidade com o substrato devido à maior afinidade entre resina e substrato, principalmente devido ao aumento de sua característica hidrofílica. A resina alquídica pura, possui característica altamente apolar devido às longas cadeias carbônicas, principalmente pela presença das cadeias proveniente dos ácidos graxos de óleo de soja, fazendo com que o ângulo de contato seja maior sobre uma superfície hidrofílica.

É interessante notar o grau de redução do ângulo de contato para a resina C. Enquanto a resina C pura apresenta o maior ângulo de contato entre as resinas puras, quando neutralizada e adicionado a água, apresentou o menor ângulo de contato.

Figura 35 – Comparação de ângulo de contato entre resinas e substrato metálico de aço galvanizado



Fonte: Autoria própria (2023)

4.2 Análise dos filmes de resina alquídica

4.2.1 Secagem de filmes alquídicos

Um dos fatores que podem impactar na secagem de resinas alquídicas de secagem ao ar e conferir pegajosidade persistente é o baixo grau de *cross-linking* na autoxidação de insaturações das cadeias graxas. Os mecanismos de cura autoxidativa consiste em: (i) consumo de antioxidantes naturais provenientes do óleo de soja, (ii) decomposição de peróxidos via absorção de O₂ atmosférico e, (iii) combinação de radicais livres formados na etapa (ii) que promovem a formação de gel insolúvel (FORNOF *et al.*, 2006).

A formação de filme das resinas A e C foram conduzidas de forma eficiente apresentando tempo de *tack-free* (livre de pegajosidade, avaliado por secagem ao toque) inferior

a 168 horas (7 dias completos, em temperatura e pressão ambiente). Já a resina B formou filme com elevado grau de pegajosidade e persistente por mais de 26 dias, com teor de pegajosidade decrescente no intervalo avaliado, mas ainda com certo poder para fixação por pressão.

Um dos possíveis motivos para a persistência de pegajosidade observada para a resina B é a elevada concentração de certas impurezas presentes na glicerina loira, que podem ter sequestrado e consumido com velocidade maior os radicais livres formados durante o processo de cura autoxidativa. Deste modo, reduz-se drasticamente o grau de *cross-linking* e permanece a característica pegajosa no filme. Esta característica é extremamente indesejável para aplicação em revestimentos. Todavia, para a confecção de adesivos pode ser promissor.

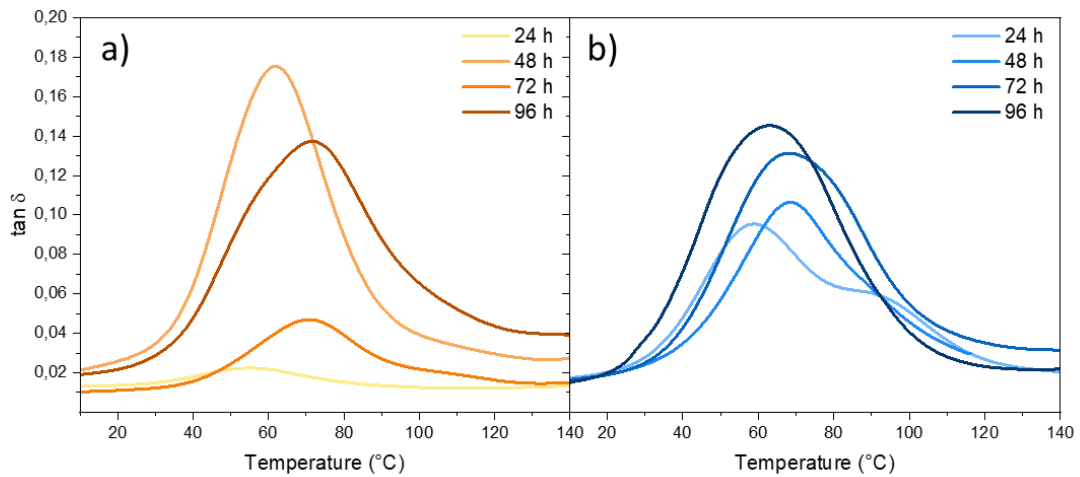
Isso não foi observado para o filme da resina C, a qual também apresenta em sua composição a glicerina loira. E a hipótese levantada é que a adição de PET auxiliou na diluição das impurezas e/ou contribuiu no consumo destas permitindo uma maior disponibilidade de radicais livres responsáveis pelas ligações cruzadas por autoxidação via absorção de O₂.

Entre as impurezas encontradas na glicerina loira (metanol, água, sais de sódio de ácidos graxos, ésteres graxos, cloreto de sódio, ácido sulfúrico etc.) e ainda, alguns componentes provenientes do óleo de soja como tocoferóis (antioxidantes naturais) são sequestradores e inibidores de radicais ativos que promovem a autoxidação. Estes, mesmo após 48 horas processados a altas temperaturas (180°C) ainda persistem na composição de óleos vegetais (HUANG; OU; PRIOR, 2005; BRUSCATTO *et al.*, 2019). Devido à formulação da resina B apresentar um maior comprimento de óleo em relação às demais formulações (entre 8 e 15 pontos percentuais acima), mesmo todas estando na categoria de resina de comprimento curto em óleo, pode ter impactado na formação do filme.

4.2.2 DMA

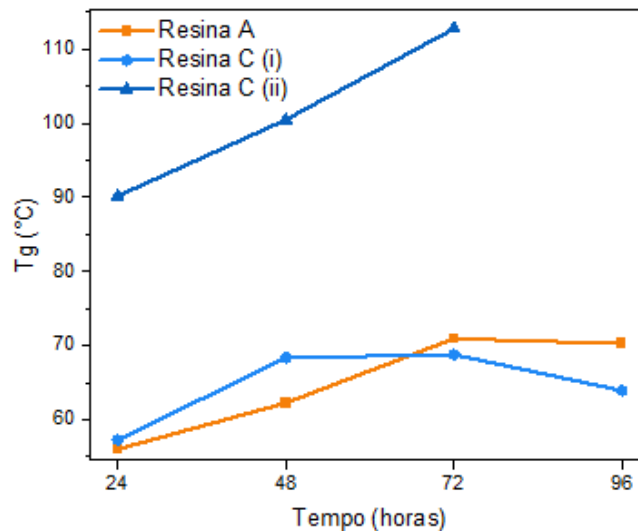
No presente estudo, foi utilizado o DMA para comparar as diferenças no comportamento mecânico das diferentes formulações de resinas alquídicas preparadas. As resinas alquídicas com diferentes matérias-primas foram avaliadas em diferentes tempos para identificar o avanço da cura, no processo de formação de filme sobre substrato metálico. A Figura 36 mostra os resultados de fator de perda ($\tan \delta$) obtido por DMA para as resinas A e C, pois a resina B não apresentou grau de cura suficiente para que fosse avaliado pelo equipamento, apresentando elevado tempo para apresentar aspecto *tack-free*, ou seja, secagem ao toque insuficiente. A Figura 37 mostra a evolução da temperatura de transição vítrea (T_g) ao longo do tempo de secagem ao ar.

Figura 36 – Fator de dissipação ($\tan \delta$) em função da temperatura ao longo do tempo de secagem ao ar para a a) resina A e b) resina C



Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 37 – Evolução da T_g das resinas ao longo do tempo de secagem ao ar



Fonte: Autoria própria (2023)

Através do resultado de DMA foram identificados as T_g das resinas, que é o ponto em que a resina passa de um estado vítreo para o borrachoso devido ao aumento de energia cinética das moléculas que permitem mobilidade das cadeias poliméricas constituintes da resina. Isso faz com que a resina, em estado rígido, passe a apresentar comportamento visco-elástico.

No decorrer do tempo de secagem do filme das resinas alquídicas é observado um ligeiro aumento da T_g para ambas as amostras, indicando um aumento no grau de polimerização e avanço na formação do filme. A resina C apresenta dois pontos característicos de T_g , um característico da resina alquídica (como observado pela resina de referência A) e outro referente ao PET (que apresenta T_g em torno de 100 $^{\circ}\text{C}$) incorporado em sua estrutura (PANOWICZ, 2021).

Com o tempo de secagem, as resinas começam a apresentar estabilidade no avanço da T_g , exibindo indícios de cura completa. Entretanto, a T_g relacionada ao PET, para a resina C, apresenta tendência de alta na T_g , identificado até 72 horas de teste. Na análise de 96 horas, entretanto, foi perceptível o desaparecimento de uma segunda faixa de T_g . A mistura polimérica da resina com o PET em uma mistura não homogênea gerou dois pontos distintos de transição vítrea. Contudo, ao passo que a cura ocorre a unificação das cadeias poliméricas via *cross-linking* formando uma rede única com característica mais uniforme com uma T_g específica. A dupla faixa de transição vítrea observada na resina C ocorre devido à característica intrínseca do sistema em forma de blocos de copolímeros, copolímeros enxertados (ou grafítizados) ou imiscibilidade entre eles. Ao decorrer do aumento do grau de *cross-linking*, tal efeito é dispersado pela randomização das ligações cruzadas e aumento de solubilidade entre as partes, resultando em uma única T_g (MENARD, MENARD; 2020).

4.2.3 Proteção anticorrosiva

A medição de camada seca dos filmes preparados em substrato de aço galvanizado estão apresentados na Tabela 7 e o grau de corrosão pode ser observado nas imagens do Quadro 3 e a área corroída pode ser acompanhada em função do tempo pela Figura 38. Devido ao aspecto pegajoso da resina B, esta não foi avaliada no teste de corrosão.

A espessura de camada para as resinas ficou com perfil próximo, sendo uma ótima base de comparação para os resultados de corrosão via névoa salina. O filme das resinas A e C apresentaram espessura de $37,5 \pm 2,2 \mu\text{m}$ e $36,8 \pm 3,1 \mu\text{m}$, respectivamente para uma estatística de 20 pontos ($n = 20$) distintos avaliados ao longo da extensão do corpo de prova.



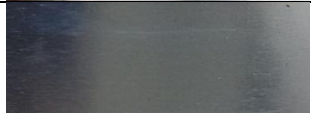
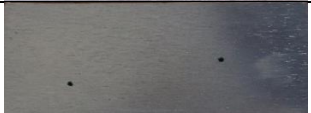
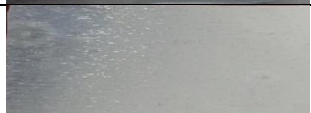


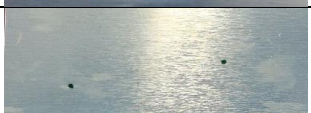


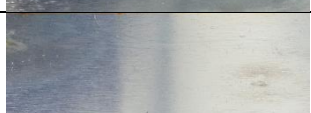









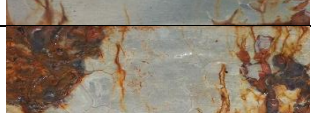

Tabela 7 – Medição de camada seca ($n = 20$)

Espessura de camada	Resina A	Resina C
Média (μm)	37,5	36,8
Desvio padrão (μm)	2,2	3,1
Mínimo (μm)	33	29
Máximo (μm)	41	41

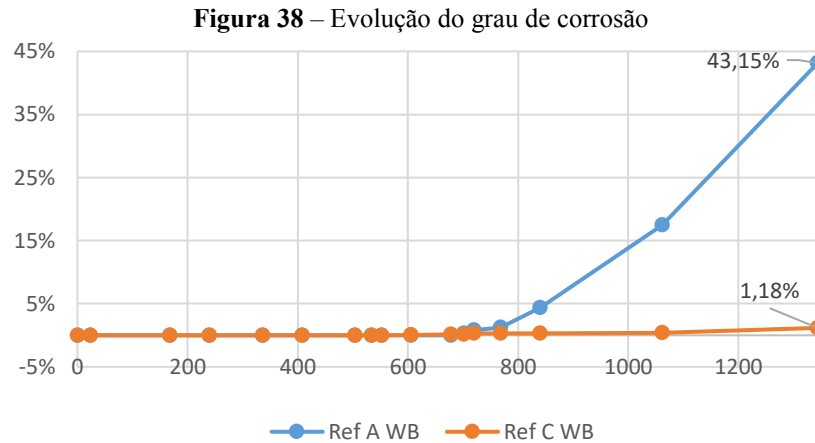
Fonte: Autoria própria (2023)

Os primeiros indícios de corrosão apareceram com 702 horas para a resina A enquanto para a resina C somente apareceu com 606 horas de teste. Entretanto, a evolução do grau de corrosão avança rapidamente para a resina A atingindo no final de 1344 horas, 43,15% de área atingida pela corrosão. A resina C, entretanto, apresentou um elevado grau de proteção, apresentando área atingida pela corrosão ao fim do teste de 1,18%.

Quadro 3 – Acompanhamento de grau de corrosão de filmes de resina alquídica

Tempo (h)	Resina A	Grau de corrosão	Resina C	Grau de corrosão
0		-		-
24		-		-
168		-		-
240		-		-
552		-		-
606		-		0,09%
678		-		0,11%
768		1,21%		0,31%
840		4,40%		0,31%
1062		17,49%		0,38%
1344		43,15%		1,18%

Fonte: Autoria própria (2023)



Fonte: Autoria própria (2023)

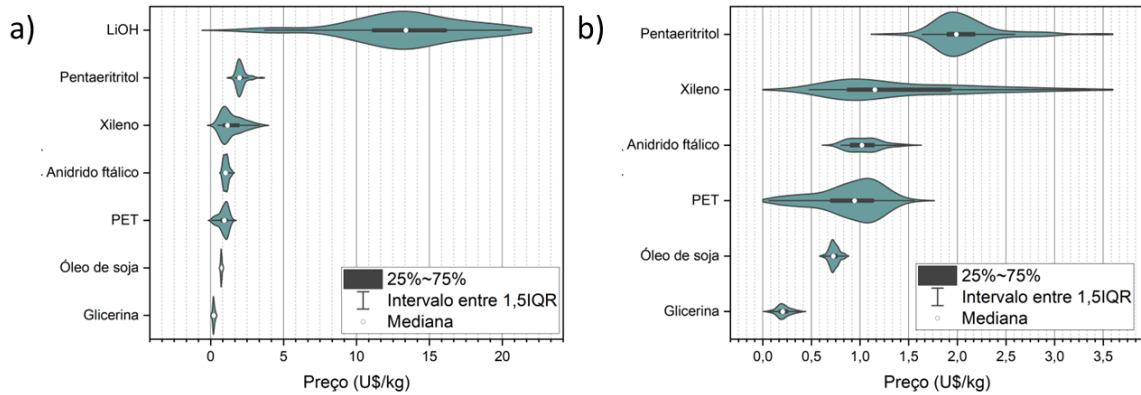
A elevada proteção da resina C em comparação à resina A, torna aquela uma alternativa promissora para o desenvolvimento de primers e revestimentos para proteção anticorrosiva em ambiente salinos que ficam expostos à ação da maresia, por exemplo.

Em seu estudo, Adamu, Sarih e Gan (2020) apresentam evidências de que o efeito protetivo anticorrosivo é atribuído ao efeito de barreira que dificulta a difusão de oxigênio e úmida, melhorada pela inserção de PET na formulação da resina. Em outro estudo, também foi observado o mesmo comportamento diante a presença de PET e seus derivados, com a melhoria na proteção contra a corrosão (GHOSAL; NAYAK, 2022).

4.3 Análise econômica e ambiental

A redução no custo de produção das resinas alquídicas com base na resina A foram calculados com base no levantamento de preços disponibilizados em banco de dados do World Bank, World Integrated Trade Solution (WITS) (2023). Na Figura 39 é possível observar a variação do custo de aquisição das diversas matérias-primas usadas na produção de resina alquídica e resina alquídica modificada com PET, com origem de distintos países. Os dados são de 2019. Na Tabela 8 estão demonstrados o resultado da análise estatística descritiva para os preços de matéria-prima.

Figura 39 – Distribuição de preços de matérias-primas usadas para sintetizar resinas alquídicas. Dados retirados de: “Acids; aromatic polycarboxylic acids; phthalic anhydride exports by country |2019”, 2023; “Cyclic hydrocarbons; mixed xylene isomers exports by country |2019”, 2023; “Lithium oxide and hydroxide exports by country |2019”, 2023; “Plastics; plates, sheets, film, foil and strip, of polyethylene terephthalate, non-cellular and not reinforced, laminated, supported or similarly combined with other materials exports by country |2019”, 2023; “Vegetable oils; soya-bean oil and its fractions, crude, whether or not degummed, not chemically modified imports by country |2019”, 2023.



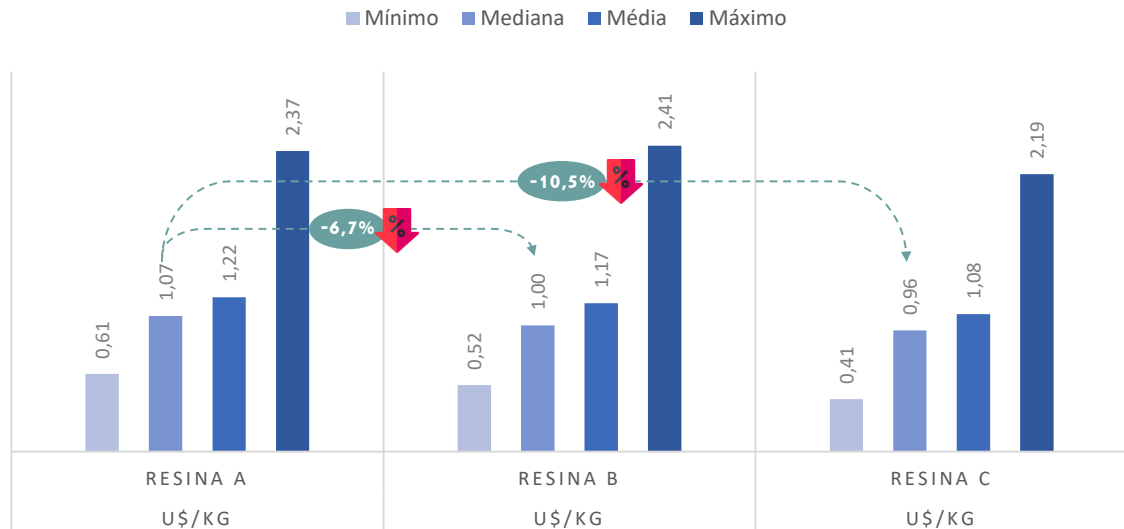
Fonte: Autoria própria (2023)

Tabela 8 – Estatística do custo de matérias-primas (unidades em US\$/kg)

	N Total	Média	Desvio padrão	Mínimo	Mediana	Máximo
Xileno	51	1,43457	0,71903	0,47577	1,15218	3,36508
LiOH	28	13,40262	3,94554	3,70091	13,3863	20,62249
Óleo de soja	79	0,7327	0,04748	0,62046	0,72437	0,84693
Glicerina	38	0,21236	0,06762	0,07034	0,20431	0,37367
Anidrido ftálico	34	1,04916	0,16538	0,80348	1,01951	1,45863
PET	106	0,89731	0,32518	0,0635	0,94353	1,55583
Pentaeritritol	73	2,08406	0,34088	1,35137	1,98944	3,46667

Fonte: Autoria própria (2023)

Com base nos valores das matérias-primas (Tabela 8) e pela composição (não disponibilizadas aqui) das resinas preparadas, foram comparadas o seu custo por massa de produto (US\$/kg). Os valores podem ser observados na (Figura 40).

Figura 40 – Comparação de custo por massa das resinas preparadas

Fonte: Autoria própria (2023)

É possível identificar reduções significativas para as resinas B e C em relação à resina A, referencial de estudo aqui. Com base na distribuição de preços das matérias-primas obtidas de base de dados, levando em consideração o valor da mediana, as resinas B e C tiveram uma redução de custo por massa de produto de 6,7% e 10,5% respectivamente. Ainda, foi possível identificar uma ótima viabilidade econômica para a resina C, sendo a mais econômica em termos de custos de matérias-primas em comparação com as demais.

Levando em consideração o teor de componentes (em porcentagem mássica) sustentáveis de origem renovável, biodegradável e/ou reutilizado tem-se os seguintes valores para as resinas A, B e C, respectivamente: 30,2%, 25,5% e 42,4%. Assim, mesmo que a resina B seja mais viável economicamente, pelo aspecto ambiental, ainda é insuficiente pela necessidade de maior quantidade de solvente orgânico adicionado para atingir as propriedades alvo. Enquanto isso, a resina C está bem colocada, se destacando em ambos os aspectos, sendo interessante para desenvolvimento de um novo produto econômico e ambientalmente mais “verde”.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As resinas alquídicas foram formuladas e modificadas para se tornar uma resina mais sustentável e ambientalmente mais amigável. A inclusão de glicerina loira na formulação permite reduzir o custo de matéria-prima. Entretanto, foi observado uma degradação das propriedades de cura na formação de filme, sendo inviável a sua aplicação em revestimentos e vernizes. Por outro lado, foi identificada propriedade prolongada de pegajosidade que pode ser aprimorada e aplicado ao desenvolvimento de adesivos e colas.

A incorporação de PET, como substituto de material de fonte fóssil, além de ajudar na destinação de resíduos sólidos que são grande problema nos grandes centros urbanos e auxilia na redução da necessidade de uso de material virgem. Além das vantagens socioambientais, é tecnicamente viável produzir formulações de resinas alquídicas com PET, apresentando melhorias em propriedades anticorrosivas em relação à ausência deste. Ainda, foi possível acrescentar água em pequenas quantidades nas resinas neutralizadas, fazendo que com o teor de solvente na fórmula da resina seja reduzido e aferiu melhoria na molhabilidade do substrato de aço galvanizado, indicando uma maior afinidade e interação entre ambos os componentes.

Por fim, foi validado que a resina com PET e glicerina loira, além de ser ambiental, social e tecnicamente viável, também apresenta viabilidade econômica, ficando em média até 10,5% mais barato em relação aos custos de matéria-prima.

REFERÊNCIAS

ABIOVE - Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais. Estatística. Disponível em: <https://abiove.org.br/estatisticas/>. Acesso em: 24 jul. 2022.

ABIPET – Associação brasileira da indústria do PET. Censo da Reciclagem do PET no Brasil, 2020. Disponível em: https://abipet.org.br/wp-content/uploads/2022/02/ABIPET_Infografico_Censo-2019.pdf. Acesso em: 7 jul. 2022.

ABIPLAST. Estudo aponta que 23,1% dos resíduos plásticos pós-consumo foram reciclados em 2020 no Brasil, 2021. Disponível em: <http://www.abiplast.org.br/noticias/estudo-aponta-que-231-dos-residuos-plasticos-pos-consumo-foram-reciclados-em-2020-no-brasil/>. Acesso em: 17 out. 2022.

Acids; aromatic polycarboxylic acids; phthalic anhydride exports by country |2019.

Disponível em:

<<https://wits.worldbank.org/trade/comtrade/en/country/ALL/year/2019/tradeflow/Exports/partner/WLD/product/291735>>. Acesso em: 29 jan. 2023.

ADAMU, A. A.; SARIH, N. M.; GAN, S. N. Thermal and anticorrosion properties of polyurethane coatings derived from recycled polyethylene terephthalate and palm olein-based polyols. **Royal Society Open Science**, v. 8, n. 4, 14 abr. 2021.

AEPI DO BRASIL. Viscosímetro Rotativo Analógico, 2022. Disponível em: https://www.aepi.com.br/14lab_viscosimetro.html. Acesso em: 21 ago. 2022.

Alcohols; polyhydric, pentaerythritol imports by country |2021. Disponível em:

<<https://wits.worldbank.org/trade/comtrade/en/country/ALL/year/2021/tradeflow/Imports/partner/WLD/product/290542#>>

American Coatings Association. **The Demand for Coatings Raw Material to 2022.**

Disponível em: <https://www.paint.org/coatingstech-magazine/articles/demand-coatings-raw-materials-to-2022/>. Acesso em: 3 jul. 2022.

ANDRADE, J. C. S.; PINTO, J.C. C. S., DA SILVA, M. C. P., EDUARDO, N. L., JUNIOS, T. D.; ALVES, T. L. M. O Uso de Pentaeritritol na Fabricação de Resina Alquílicas. **Química Nova**, v. 9, n. 4, p. 292-308,1986.

ANGER, S. *et al.* Development of a porous burner unit for glycerine utilization from biodiesel production by supercritical water reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 13, p. 7877-7883, 2011.

ARANSIOLA, E. F.; DARAMOLA, M. O.; OJUMU, T. V. **Xylenes: production technologies and uses.** *Nova Science Publishers*, 2013.

ASTM D 5062-09. “Standard Test Method for Resin Solution Dilutability by Volumetric/Gravimetric Determination”. ASTM International.

BADAGLIACCO, D.; VALENZA, A. Viscoelastic Behavior of an Epoxy Resin Modified with Recycled Waste Particles Analyzed through a Fractional Model. **Processes**, v. 9, n. 10, p. 1826, 14 out. 2021.

Binders and Resins for Paint. **coating.com.au**, 2022c. Disponível em: <https://www.coating.com.au/binders-and-resins-for-paint/>. Acesso em: 19 jul. 2022.

Biodieselbr. **Brasil produziu 6,76 bi de litros de biodiesel em 2021**. 2022. Disponível em: <https://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/producao/brasil-produziu-6-76-bi-de-litros-de-biodiesel-em-2021-010222>. Acesso em: 29 jul. 2022.

BRASIL. CONAMA. Resolução n° 382, de 26 de dezembro de 2006. Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas. **Diário Oficial da União n° 1**, Brasília, DF, 2 de janeiro de 2007, Seção 1, p. 131 – 137.

BRUSCATTO, M. H. *et al.* Effects of heating temperature on the tocopherol contents of chemically and physically refined rice bran oil. **Grasas y Aceites**, v. 70, n. 1, p. e294–e294, 30 mar. 2019.

BYK INSTRUMENTS. **Gardner Color Liquids | Color Control | BYK Instruments**. www.byk-instruments.com. Disponível em: <<https://www.byk-instruments.com/en/Color-Control/Gardner-Color-Liquids/c/2340>>. Acesso em: 20 nov. 2022.

BYK INSTRUMENTS. **Viscometers | Physical Properties | BYK Instruments**. www.byk-instruments.com. Disponível em: <<https://www.byk-instruments.com/en/Physical-Properties/Viscometers/c/1535>>. Acesso em: 02 jul. 2022.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Guia técnico ambiental tintas e vernizes – série P+L**. São Paulo, 2006. 70 p.

CNN BRASIL; VITORIO, T. **Leão, BB, Bayer: empresas centenárias contam como sobreviver a duas pandemias**. CNN Brasil, São Paulo, 6 junho 2021. Disponível em: <<https://www.cnnbrasil.com.br/economia/matte-bb-bayer-empresas-centenarias-contam-como-sobreviver-a-duas-pandemias/>>. Acesso em: 20 maio 2023.

Cyclic hydrocarbons; mixed xylene isomers exports by country |2019. Disponível em: <<https://wits.worldbank.org/trade/comtrade/en/country/ALL/year/2019/tradeflow/Exports/partner/WLD/product/290244>>. Acesso em: 29 jan. 2023.

DAVIS, J. R. **Stainless Steels**. [s.l.] ASM International, 1994.

ELCOMETER. **Elcometer 456 Coating Thickness Gauge - Separate**. Disponível em: <<https://www.elcometer.com/en/coatings-inspection/all-coatings-inspection/dry-film-thickness/digital/elcometer-456-separate-coating-thickness-gauge.html>>. Acesso em: 28 maio. 2023.

EQUILAM. **Câmara Corrosão Salt Spray Tradicional**. Disponível em: <<https://equilam.com.br/camara-corrosao-salt-spray-tradicional/>>. Acesso em: 28 maio. 2023.

FAZENDA, J. M. R. **Tintas & Vernizes: Ciência e Tecnologia**, Ed. 3. Editora Edgard Blucher, 2005.

FAZENDA, J. M. R. **Tintas: ciência e tecnologia**. Editora Blucher, 2009.

FERNANDO, T. L. D. *et al.* Remediation of Fouling on Painted Steel Roofing via Solar Energy Assisted Photocatalytic Self-Cleaning Technology: Recent Developments and Future Perspectives. *Advanced Engineering Materials*, p. 2101486, 2022.

FORNOF, A. R. *et al.* Synthesis and characterization of triglyceride-based polyols and tack-free coatings via the air oxidation of soy oil. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, n. 1, p. 690–697, 2006.

GHOSAL, K.; NAYAK, C. Recent Advances in Chemical Recycling of Polyethylene Terephthalate Waste into Value Added Products for Sustainable Coating Solutions- Hope Vs Hype. **Materials Advances**, v. 3, n. 4, 2022.

GÜNER, F. Seniha; YAĞCI, Yusuf; ERCIYES, A. Tuncer. Polymers from triglyceride oils. *Progress in polymer science*, v. 31, n. 7, p. 633-670, 2006.

HADA, S.; SOLVASON, C. C.; EDEN, M. R. Characterization-based molecular design of bio-fuel additives using chemometric and property clustering techniques. *Frontiers in Energy Research*, v. 2, p. 20, 2014.

HORIE, K. *et al.* Definitions of terms relating to reactions of polymers and to functional polymeric materials (IUPAC Recommendations 2003). *Pure and Applied Chemistry*, v. 76, n. 4, p. 889-906, 2004.

HUANG, D.; OU, B.; PRIOR, R. L. The chemistry behind antioxidant capacity assays. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 53, n. 6, p. 1841–56, 2005.

HUI, F.; DEBIEMME-CHOUVY, C. Antimicrobial N-halamine polymers and coatings: a review of their synthesis, characterization, and applications. **Biomacromolecules**, v. 14, n. 3, p. 585-601, 2013.

HUSSAIN C. M.; MISHRA A. K. **Handbook of smart photocatalytic materials : environment, energy, emerging applications and sustainability**. Amsterdam, Netherlands ; Cambridge, Ma: Elsevier, 2020.

IFIJEN, I. H.; *et al.* Review on Solvents Based Alkyd Resins and Water Borne Alkyd Resins: impacts of modification on their coating properties. **Chemistry Africa**, v. 5, n. 2, p. 211-225, 2022.

ISAAC, I. O.; EKPA, O. D. Fatty acid composition of cottonseed oil and its application in production and evaluation of biopolymers. **American Journal of Polymer Science**, v. 3, n. 2, p. 13-22, 2013.

ISAC-GARCÍA, J. *et al.* **Experimental organic chemistry: laboratory manual**. Academic Press, 2015.

ISOLABOR OMICRON. **Teste de Dureza Superficial Lápis - Isolabor Omicron**. Disponível em: <<https://www.isolabor.com.br/teste-de-dureza-superficial-lapis.php>>. Acesso em: 8 abr. 2023.

JOHNSON, L. A.; MYERS, D. J. Industrial uses for soybeans. In: **Practical handbook of soybean processing and utilization**. AOCS Press, 1995. p. 380-427.

JONES, F. N. Alkyd Resins. Em: WILEY-VCH VERLAG GMBH & CO. KGAA (Ed.). **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. p. a01_409.

KELLER, A. A.; BROJE, V.; SETTY, K. Effect of advancing velocity and fluid viscosity on the dynamic contact angle of petroleum hydrocarbons. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 58, n. 1-2, p. 201–206, 1 ago. 2007.

LI, C. *et al.* Superhydrophobic Film on Hot-Dip Galvanized Steel with Corrosion Resistance and Self-Cleaning Properties. **Metals**, v. 8, n. 9, p. 687, 31 ago. 2018.

Lithium oxide and hydroxide exports by country |2019. Disponível em:

<<https://wits.worldbank.org/trade/comtrade/en/country/ALL/year/2019/tradeflow/Exports/partner/WLD/product/282520>>. Acesso em: 29 jan. 2023.

MA, W. *et al.* Influence of photochemical loss of volatile organic compounds on understanding ozone formation mechanism. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 22, n. 7, p. 4841–4851, 12 abr. 2022.

MAMTANI, K.; SHAHBAZ, K.; FARID, M. M. Glycerolysis of free fatty acids: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 137, p. 110501, 2021.

MANDAL, B. M. **Fundamentals of polymerization**. Singapore: World Scientific, 2013.

MARRION, A.; ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY (GREAT BRITAIN) (EDS.). **The chemistry and physics of coatings**. 2nd ed. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 2004.

MENARD, K. P.; MENARD, N. **Dynamic mechanical analysis**. Boca Raton: Taylor and Francis, 2020.

MILNE, A. Economics and the Environment: The Role of Coatings. **The Chemistry and Physics of Coatings**, p. 1, 2007.

MONFARDINI, L., Resinas alquídicas. **Revista Paint & Pintura**, ed. 230, p. 58, mar. 2018. Disponível em: <https://www.paintshow.com.br/edicao/paintpintura/230/61-resinas-alquidicas/>. Acesso em: 11 jul. 2022.

MORDOR INTELLIGENCE. **Resinas em Tintas e Revestimentos Relatório de Mercado | Tamanho, participação, crescimento e tendências (2023-28)**. Disponível em:

<<https://www.mordorintelligence.com/pt/industry-reports/resins-in-paints-and-coatings-market>>. Acesso em: 20 maio. 2023.

MULTICHEMIE. Ficha de informação de segurança de produto químico: glicerina. Disponível em: <http://multichemie.com.br/pdfs/glicerina.pdf>. Acesso em: 31 jul 2022.

NANOSCIENCE INSTRUMENTS. **Contact Angle Goniometry - Tensiometry**. Disponível em: <<https://www.nanoscience.com/techniques/tensiometry/>>. Acesso em: 27 maio. 2023.

NANVAEE, A. A.; YAHYA, R.; GAN, S. N. Alkyd Resins Are Still Of Major Important Binders In Organic Coatings. In: **Malaysia Polymer International Conference (MPIC 2009)**. 2009.

NETZSCH. **DMA 242 E Artemis: Dynamic Mechanical Analyzer**. Disponível em:

<<https://analyzing-testing.netzsch.com/en/products/dynamic-mechanical-analysis-dma/dma-242-e-artemis>>. Acesso em: 2 abr. 2023.

NISTICÒ, R. Polyethylene terephthalate (PET) in the packaging industry. **Polymer Testing**, v. 90, p. 106707, 2020.

O setor de tintas no Brasil. **ABRAFATI**, 2022 Disponível em: <https://abrafati.com.br/o-setor-de-tintas-no-brasil/>. Acesso em: 16 de junho de 2022.

OCDE. Plastic pollution is growing relentlessly as waste management and recycling fall short, says OECD, 2022. Disponível em: <https://www.oecd.org/environment/plastic-pollution-is-growing-relentlessly-as-waste-management-and-recycling-fall-short.htm>. Acesso em: 9 set. 2022.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. **Air pollution**. [S.l.], [2022]. Disponível em: <https://www.who.int/health-topics/air-pollution>. Acesso em: 7 abr. 2023.

P. DELIGNY; TUCK, N. **Resins for Surface Coatings, Alkyds & Polyesters**. [s.l.] Wiley, 2001.

PANOWICZ, R. *et al.* Properties of Polyethylene Terephthalate (PET) after Thermo-Oxidative Aging. **Materials**, v. 14, n. 14, p. 3833, 8 jul. 2021.

PATRA, S.; AJAYAN, P. M.; NARAYANAN, T. N. Dynamic mechanical analysis in materials science: The Novice's Tale. **Oxford Open Materials Science**, v. 1, n. 1, p. itaa001, 23 nov. 2020.

PETROBRAS. Ficha de informação de segurança de produto químico: glicerina loira, 2014. <https://www.petrobras.com.br/lumis/portal/file/fileDownload.jsp?fileId=8A8B2D165378282D0153AA19F685623D>. Acesso em: 31 jul 2022.

PETROVIC, Z. Polyurethanes from Vegetable Oils. **Polymer Reviews**, v. 48, n. 1, p. 109–155, jan. 2008.

Plastics; plates, sheets, film, foil and strip, of polyethylene terephthalate, non-cellular and not reinforced, laminated, supported or similarly combined with other materials exports by country |2019. Disponível em:

<<https://wits.worldbank.org/trade/comtrade/en/country/ALL/year/2019/tradeflow/Exports/partner/WLD/product/392062>>. Acesso em: 29 jan. 2023.

POLIURETANOS, monocomponentes. Disponível em:

<https://poliuretanos.com.br/Cap7/732monocomponentes.htm>. Acesso em: 17 ago. 2022.

POTH, U. **Polyester and Alkyd Resins**. Hanover: Vincentz Network, 2020.

PRINCIPLE OF DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS (DMA): Hitachi High-Tech GLOBAL. Hitachi High-Tech Corporation, [s.d.] Disponível em: <<https://www.hitachi-hightech.com/global/products/science/tech/ana/thermal/descriptions/dma.html#:~:text=Definitions%20of%20Dynamic%20Mechanical%20Analysis,time%2C%20applied%20to%20the%20sample.>>>. Acesso em: 24 dez. 2022.

RADHAMANI, A. V.; LAU, H. C.; RAMAKRISHNA, S. Nanocomposite coatings on steel for enhancing the corrosion resistance: A review. **Journal of Composite Materials**, v. 54, n. 5, p. 681-701, 2020.

- SABZI, M. *et al.* Surface modification of TiO₂ nano-particles with silane coupling agent and investigation of its effect on the properties of polyurethane composite coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 65, n. 2, p. 222–228, jun. 2009.
- SCHNEIDER, C.A., RASBAND, W.S., ELICEIRI, K.W. "NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis". **Nature Methods** 9, 671-675, 2012.
- SENRA, E. M. *et al.* Influence of a Catalyst in Obtaining a Post-Consumer Pet-Based Alkyd Resin That Meets Circular Economy Principles. **Journal of Polymers and the Environment**, p. 1-18, 2022.
- SHIMADZU CORPORATION. Disponível em: <<https://www.shimadzu.com/>>. Acesso em: 15 jan. 2023.
- SPASOJEVIĆ, P. M. *et al.* High performance alkyd resins synthesized from postconsumer PET bottles. **RSC Advances**, v. 5, n. 76, p. 62273–62283, 2015.
- STREITBERGER, H.-J.; GOLDSCHMIDT, A. **BASF Handbook Basics of Coating Technology**: 3rd Revised Edition. Hannover: Vincentz Network, 2018.
- TRACTON A. A. **Coatings Technology Handbook**, ed. 3. Boca Raton: Taylor & Francis, 2006.
- TRATOR, K. B. An Overview of Alkyd Resins. Corrosionpedia, 2020. Disponível em: <https://www.corrosionpedia.com/2/4586/substances/organic-compound/an-overview-of-alkyd-resins>. Acesso em: 20 jun.2022.
- VALOR ECONÔMICO; LOPES, M. **Estratégias das empresas centenárias para sobreviver a pandemias e guerras mundiais**. Disponível em: <<https://valor.globo.com/eu-e/noticia/2021/05/14/estrategias-das-empresas-centenarias-para-sobreviver-a-pandemias-e-guerras-mundiais.ghtml>>. Acesso em: 20 maio. 2023.
- Vegetable oils; soya-bean oil and its fractions, crude, whether or not degummed, not chemically modified imports by country |2019**. Disponível em: <<https://wits.worldbank.org/trade/comtrade/en/country/ALL/year/2019/tradeflow/Imports/partner/WLD/product/150710>>. Acesso em: 29 jan. 2023.
- VILAR, W. D. Química e Tecnologia dos Poliuretanos. Disponível em: <<https://poliuretanos.com.br/>>. Acesso em: 30 set. 2022.
- WANG, Q.; THOMAS, J.; SOUCEK, M. D. Investigation of UV-curable alkyd coating properties. **Journal of Coatings Technology and Research**, 17 jan. 2023.
- WINKELAAR, A. Coatings Basics. **European Coatings Tech Files**. 2009.
- World Integrated Trade Solution (WITS)**. Disponível em: <<https://wits.worldbank.org/>>. Acesso em: 29 jan. 2023.
- YUN, X. *et al.* Preparation and characterization of waterborne alkyd-amino baking coatings based on waste polyethylene terephthalate. **Royal Society Open Science**, v. 7, n. 1, p. 191447–191447, 15 jan. 2020.
- ZHOU, S. *et al.* The change of the properties of acrylic-based polyurethane via addition of nano-silica. **Progress in Organic Coatings**, v. 45, n. 1, p. 33–42, set. 2002.

