

# Resina Poliéster Modificada com Colofônia e Emulsionada por Inversão de Fase.

Jamille S. Correa, Julia de O. Primo, Rafaella R. Santos  
& Fauze J. Anaissi

Resumo em português: Resina de poliéster modificada com colofônia emulsionada por inversão de fase. Dois tipos de poliésteres foram sintetizados, com e sem a presença de colofônia. A influência da modificação foi verificada por FTIR e TG. Para evitar o uso de VOC para solubilizar o polímero, o método de emulsificação foi utilizado.

**Palavras Chave:** Polímeros, revestimento, resina de Pinus.

Polyester resins modified rosin based water emulsified by phase inversion. Two polymers were synthesized, with and without modification with rosin. The influence of the modification was verified by FTIR and TG. To reduce the VOC content, the emulsification method was used.

**Keywords:** *Polymers, coating, Pinus resin.*

## Introdução

Tintas são revestimentos orgânicos de superfície, destinados à proteção e embelezamento de substratos nos quais são aplicados. A tinta é constituída por pigmentos, solvente, aditivos e, o mais importante, o polímero, que também é chamado de resina. A resina tem a finalidade de aglomerar as partículas de pigmentos, também é responsável pela flexibilidade, adesão e resistência a abrasão e a álcalis. [1,2,3]

As resinas são materiais orgânicos classificadas de acordo com seus grupos funcionais. Dentre as mais utilizadas em construções civis estão o poliéster, conhecidos pelo seu ótimo desempenho perante a corrosão, boa resistência mecânica e térmica. [1]

Para adquirir novas propriedades físico químicas, utilizam-se algumas combinações entre resinas sintéticas ou modificações com resinas naturais. Resinas naturais são secreções produzidas pelas árvores como parte do seu mecanismo de defesa. A resina de pinus é um exemplo dessas secreções e é constituída de uma fração volátil, conhecida como terebintina, formada por monoterpenos e éteres, e uma fração sólida denominada breu ou goma de colofônia, composta por ácidos diterpênicos monocarboxílicos, cujo principal constituinte (cerca de 47%) é o ácido abiético. [1,4,5]

A maior parte das resinas são solúveis apenas em solventes orgânicos, incluindo os poliésteres. Contudo, os desafios no mercado das tintas crescem gradativamente, visando a melhoria da qualidade da vida da população, buscando minimizar os danos ao meio ambiente. Sendo assim, vários países da Europa, EUA e Canadá restringiram o uso de compostos orgânicos voláteis (VOC – volatile organic compounds) e, portanto, buscaram-se alternativas para minimizar o uso dos VOC's, um método promissor a ser estudado é o preparo de emulsões. [6]

No presente trabalho, estudou-se o efeito da modificação de um poliéster com colofônia através da caracterização por espectroscopia por transformada de Fourier (FTIR) e análise térmica simultânea (TG-

DSC- MS). A fim de diminuir o teor de VOC, utilizou-se o método de emulsificação por inversão de fase. Para avaliar o potencial de dispersão de pigmento utilizou-se a dispersão de um pigmento sintético verde de óxido de zinco.

## Metodologia

Primeiramente, foi realizada uma etapa de lavagem e extração de colofônia de resina de Pinus *in natura*. A resina foi lavada com água destilada, solubilizada em etanol e filtrada à vácuo. O solvente foi recuperado através de um sistema de evaporação rotativa. A colofônia foi purificada utilizando o soxhlet, onde a água destilada foi utilizada como solvente extrator.

As sínteses das resinas poliéster foram realizadas a partir de uma reação de esterificação entre colofônia, anidrido ftálico, anidrido maleico e glicerina. Para isso, foi utilizado um sistema de refluxo com agitação, controle de temperatura e atmosfera inerte. A reação foi catalisada por hidróxido de potássio (KOH) e aquecida à 200 °C por um período de 9h. Outra síntese foi realizada, sob as mesmas condições reacionais, contudo, sem a presença de colofônia. O produto da reação foi caracterizado por ATR-FTIR e análise termogravimétrica (TG DSC).

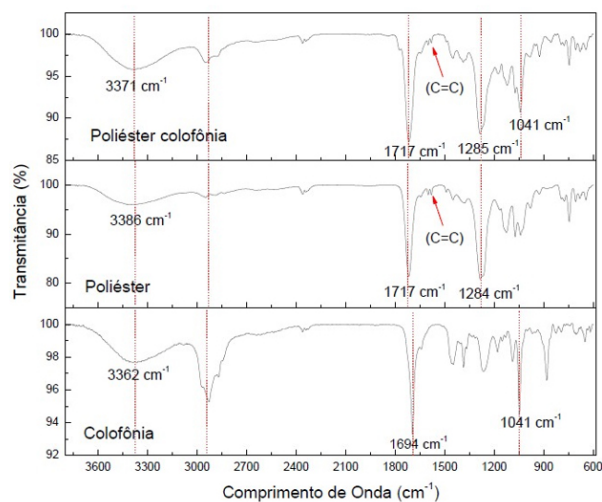
A emulsificação foi realizada pelo método de inversão de fase. Primeiramente o polímero sintetizado foi adicionado a um béquer e submetido ao controle de agitação e temperatura. O poliéster foi aquecido à 85 °C ± 5 °C sob agitação de aproximadamente 550 rpm. O emulsificante foi adicionado lentamente, sendo aplicado na proporção de 10% (m/m). A mistura ficou em agitação por 30 minutos, após esse período a água destilada, previamente aquecida à 85 °C, foi adicionada lentamente gota a gota, até o ponto em que a solução tornou-se totalmente solúvel em água. Após a inversão de fase, o aquecimento foi desligado e o sistema foi mantido, por 30 minutos, sob agitação de 700 rpm.

## Resultados e Discussão

Nos espectros de FTIR de ambos os poliésteres, observa-

se uma banda pertinente a carbonila (C=O) da ligação éster insaturado em  $1717\text{ cm}^{-1}$ . Em  $1284\text{ cm}^{-1}$  encontra-se um pico referente ao estiramento de ligação C-O, também característico de ésteres, comprovando o sucesso na síntese dos polímeros. Contudo, em  $3371$  e  $3386\text{ cm}^{-1}$ , tem-se a presença de picos de estiramento de ligação O-H, indicando que a formação de alguns grupos funcionais de éster não foi totalmente concluída.

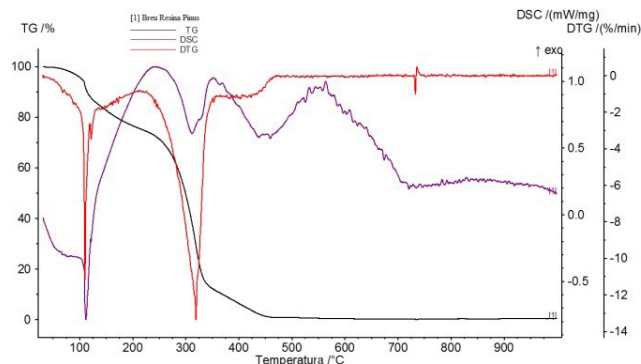
Já no espectro da colofônia, pode-se identificar uma banda em  $1694\text{ cm}^{-1}$ , característica de estiramento de ligação (C=O) de ácidos carboxílicos. Outra banda pertinente ao grupo funcional (-COOH) encontra-se em  $3362\text{ cm}^{-1}$  e refere-se ao estiramento de ligação (O-H). Dessa forma, a composição da colofônia por ácidos carboxílicos pode ser confirmada.



**Figura 1.** Espectros FTIR da colofônia e dos poliésteres com e sem colofônia.

Na curva de degradação térmica para a colofônia (figura 2), pode observar 3 eventos de perda de massa, todos endotérmicos. O primeiro evento ocorre entre  $25\text{--}150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , descrito na DTG à  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e refere-se à perda de água da amostra (cerca de 18%). O segundo ocorre em  $150\text{--}350\text{ }^{\circ}\text{C}$  e envolve 70% de perda de massa. Já o terceiro evento ocorre a partir de  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  com 12% de perda.

A decomposição térmica do poliéster (figura 3) sem modificação, mostrou 5 eventos de perda de massa. O primeiro está relacionado à perda de água da amostra, cerca de 11%, e é uma etapa endotérmica. Outros 3 eventos, ocorrem entre  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $425\text{ }^{\circ}\text{C}$ , o primeiro com perda de 24% (m/m) é endotérmico, o segundo é exotérmico e tem perda de 11% e o terceiro também é exotérmico e tem perda de massa de 31%. Um último evento ocorre entre  $425\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $718\text{ }^{\circ}\text{C}$ , é exotérmico, e tem perda de massa de 24%.



**Figura 2.** Curvas de degradação térmica para a colofônia (Breu).

Na degradação térmica do poliéster modificado com colofônia, pode-se observar quatro eventos de perda de massa. Inicialmente dois picos na curva DTG são observados, o primeiro (à  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) indica a perda de água da amostra, o segundo ( $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) está relacionado a saída do solvente orgânico presente na amostra. Na curva DSC observa-se que ambos os eventos são endotérmicos. O terceiro evento envolve a perda de 27,0% em massa, e relacionado na curva DSC ( $225\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) com um pico endotérmico. A terceira etapa envolve 13% de massa e caracteriza-se como um pico exotérmico. A última variação de massa é de 53,3%, e é uma etapa endotérmica. Após a total decomposição do polímero pode-se localizar na curva DSC em  $925\text{ }^{\circ}\text{C}$ , um pico endotérmico que não é encontrado no poliéster sem modificação, o que indica que um pequeno filme restante no final da degradação, foi responsável por uma grande variação de energia.

De modo geral, pode-se afirmar que os polímeros tiveram boa estabilidade térmica. Contudo na temperatura de 375 °C, aproximadamente 66,0 % da massa do poliéster com colofônia foi degradada, enquanto que para o polímero sem modificação, na mesma temperatura, 75,0 % de massa foi decomposta.

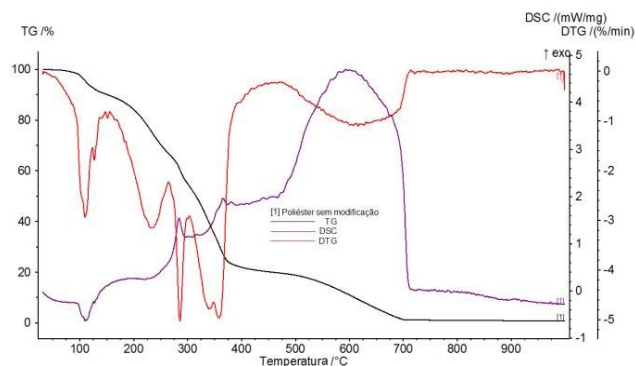


Figura 3. Curvas térmicas do poliéster sem modificação.

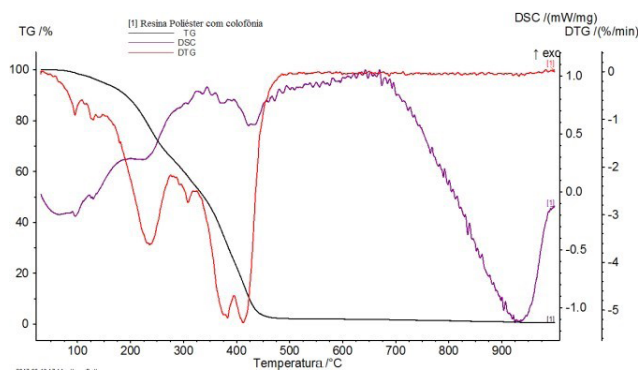


Figura 4. Curvas térmicas do poliéster modificado com colofônia.

Dessa forma, conclui-se que a utilização da colofônia melhorou a estabilidade térmica do revestimento até a temperatura de 375 °C. Contudo, em temperatura superior a este ponto, a estabilidade térmica da resina polimérica sem a modificação foi maior. Este fato é observado pela curva DTG na qual o poliéster sem modificação apresentou um evento a mais, localizado em 600 °C. Um resultado similar

foi verificado por Liu et. al [7], que avaliaram a estabilidade térmica de revestimentos poliuretânicos modificados a base de colofônia e observaram que, para todos os polímeros, as temperaturas onde se atingiu 50% de perda de massa das amostras estavam todas acima de 360 °C.

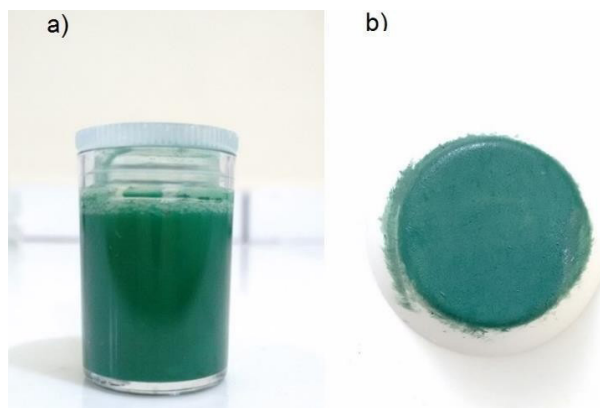


Figura 5. Dispersão do pigmento na emulsão: a) pigmento disperso na emulsão; b) placa de gesso pintada com a emulsão.

A figura 5, mostra o pigmento disperso na emulsão e o corpo de prova de gesso pintado com a emulsão preparada. Pode perceber uma boa estabilidade da emulsão, assim como uma boa dispersão do pigmento na resina. A mistura proporcionou um bom recobrimento da superfície do substrato pintado, tendo características adequadas para aplicação como revestimentos.v

## Conclusões

Pela técnica de FTIR, a obtenção de um poliéster insaturado foi confirmada, dessa forma pode-se afirmar que a síntese foi bem sucedida. Com relação ao estudo da degradação térmica dos materiais sintetizados, foi possível observar que a resina modificada com colofônia apresentou uma melhor estabilidade térmica que o polímero sem modificação, até 380 °C. Contudo, após essa temperatura, a decomposição do material modificado foi mais rápida em relação ao poliéster sem a colofônia. As emulsões

preparadas tiveram um aspecto satisfatório, obtendo uma boa estabilidade do sistema.

Quanto ao aspecto das emulsões, estão condizentes com resina aplicada em tinta, este fato foi confirmado ao aplicar o material sobre as placas de gesso, cujo preenchimento da superfície foi satisfatório e o pigmento foi totalmente disperso na resina, apresentando uma boa textura, fácil aplicação e secagem rápida.

## Agradecimentos

Capes, CNPq, Finep, Fundação Araucária.

## Referências Bibliográficas

1. Fazenda, J. M. R. Tintas: ciência e tecnologia. 4. ed. São Paulo: Blucher; **2009**. 1124p.
2. Amaral, G. C. A. do. Determinação de parâmetros cinéticos para decomposição térmica de resinas utilizadas em revestimentos. Araraquara, **2007**. 82p. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química – Universidade Estadual Paulista.
3. Camargo, M. de. Resinas poliésteres carboxifuncionais para tintas em pó: caracterização e estudo cinético da reação de cura. Porto Alegre, **2002**. 70p. Tese de Doutorado – Escola de Engenharia – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
4. Pires, V. C. M.; Martins, K.; Boas, O. V.; Freitas, M. L. M.; Sebbenn, A. M. Variabilidade genética de caracteres silviculturais em progênies de polinização aberta de *Pinus caribaea* var. *bahamensis*. *Scientia Forestalis*, v. 41, n. 97, p. 113-119. **2013**.
5. Blanco, M.; Villaescusa, V. Use Of Nir spectroscopy in the production of modified industrial resins. *Talanta*, v. 71, p. 1333-1338, **2007**.
6. Pilz, C. F. Emulsão alquídica: estudo do processo de inversão e uso de um emulsificante biodegradável sobre as propriedades físico químicas. Porto Alegre, **2016**. 130p. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.
7. Liu, G.; Wu, G.; Chen, J.; Kong, Z. Synthesis, modification and properties of rosin- based non-isocyanate polyurethanes coatings. *Progress in Organic Coatings*, v. 101, p. 461-467, **2016**.

Jamille S. Correa, Julia de O. Primo\*, Rafaella R. Santos & Fauze J. Anaissi

Universidade Estadual do Centro-Oeste, Setor de Ciências Exatas e da Terra, Departamento de Química, Laboratório de Materiais e Pigmentos Inorgânicos, Rua Simeão Varela de Sá, 03. CEP: 85040-080 – Guarapuava, Paraná.

\*E-mail: jamille.s.correa@hotmail.com.