

Artigo

Síntese de Materiais Poliméricos por Polimerização Oxidativa de Triacilglicerídeos e Derivados

Meneghetti, S. M. P.;* Meneghetti, M. R.; Lima, G. E. S.

Rev. Virtual Quim., 2013, 5 (1), 38-46. Data de publicação na Web: 9 de dezembro de 2012

<http://www.uff.br/rvq>**Polymeric Materials Synthesis by Oxidative Polymerization of Triacylglycerides and Derivatives**

Abstract: Alkyd resins are essential components of certain classes of paints. They typically have in their composition vegetable oils or fatty acid derivatives which contain in their carbon chain a certain degree of unsaturations (CC double bonds). The presence of these unsaturations allows prompting chemical reactions that lead to the oxidative polymerization of the material (reaction with molecular oxygen present in the air). Due to these chemical characteristics the resin becomes a polymeric structure which leads to the formation of a film over the surface, protecting and beautifying it.

Keywords: Oxidative polymerization; paint; biorefinery.

Resumo

Resinas alquídicas são componentes essenciais de algumas classes de tintas. Estas se caracterizam por apresentar em sua composição derivados de óleos vegetais ou ácidos graxos cujas cadeias carbônicas possuem certo grau de insaturação (ligações duplas CC). A presença dessas insaturações é que permite a ocorrência de reações químicas que levam à polimerização oxidativa do material (reação com o oxigênio molecular do ar). Devido a essas características químicas a resina se transforma em uma estrutura polimérica que leva à formação de uma película sobre um determinado artefato ou objeto, protegendo-o e embelezando-o.

Palavras-chave: Polimerização oxidativa; tinta; biorrefinaria.

* Universidade Federal de Alagoas, Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCAR), Instituto de Química e Biotecnologia, Avenida Lourival de Melo Mota, s/nº, Cidade Universitária, CEP: 57072-000, Maceió-AL, Brasil.

✉ simoni.plentz@gmail.com

DOI: [10.5935/1984-6835.20130005](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20130005)

Síntese de Materiais Poliméricos por Polimerização Oxidativa de Triacilglicerídeos e Derivados

Simoni M. P. Meneghetti,* Mario R. Meneghetti, Gilvan E. S. Lima

Universidade Federal de Alagoas, Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCAR),
Instituto de Química e Biotecnologia, Avenida Lourival de Melo Mota, s/nº, Cidade
Universitária, CEP: 57072-000, Maceió-AL, Brasil.

* simoni.plentz@gmail.com

Recebido em 23 de novembro de 2012. Aceito para publicação em 29 de novembro de 2012

1. Introdução
2. A Síntese de Materiais Poliméricos e a Indústria de Tintas
3. O Processo de Cura de uma Tinta
4. Considerações Finais

1. Introdução

A indústria de polímeros é hoje extremamente baseada na petroquímica. Seus insumos são provenientes da indústria de petróleo. Contudo, por questões econômicas, ambientais e de novos mercados, a indústria de polímeros (e a química de modo geral) tem voltado suas pesquisas à exploração e prospecção de fontes renováveis para a geração de insumos básicos. Porém, existem exemplos bastante representativos de segmentos que utilizam materiais de origem renovável há bastante tempo. Podemos citar a borracha natural empregada em algumas linhas específicas de mercado, devido a propriedades e aplicações peculiares, como por exemplo, na fabricação de luvas para procedimentos médicos e preservativos. Outro caso é o da indústria de tintas, na qual um forte segmento é baseado em insumos de origem natural e renovável, as tintas conhecidas como base óleo, obtidas

a partir de materiais oriundos de óleos vegetais para sua elaboração e que tem sido utilizadas ao longo da história da humanidade.¹

Os triacilglicerídeos, componentes majoritários dos óleos e gorduras de origem vegetal ou animal, possuem em sua estrutura diferentes funcionalidades que são decorrentes da estrutura química dos ácidos graxos que lhe deram origem (Figura 1).² Essa diversidade confere-lhes propriedades químicas interessantes. Uma dessas propriedades está relacionada à ocorrência de reações químicas entre as insaturações do tipo C=C, presentes na estrutura das moléculas de triacilglicerídeo, e o oxigênio molecular existente na atmosfera.

Em outras palavras, tais reações promovem de fato a oxidação do óleo, que faz parte da composição química desse tipo de tinta. Essas estruturas, após processos de oxidação, sofrem rearranjos e decomposições que levam à polimerização do material em

questão. Tal processo leva à formação de uma película polimérica protetora sobre um determinado artefato ou objeto, que tem como objetivo proteger e embelezar o substrato em que a tinta foi aplicada. Tal película é formada por macromoléculas, que se caracterizam por possuir unidades moleculares que se repetem e estão ligados

entre si por ligações covalentes.³

Nesse artigo trataremos dos aspectos gerais da reação de polimerização oxidativa de óleos vegetais e sua aplicação pela indústria de tintas para a geração de materiais poliméricos que protegem e embelezam as mais diversas superfícies de materiais e objetos.

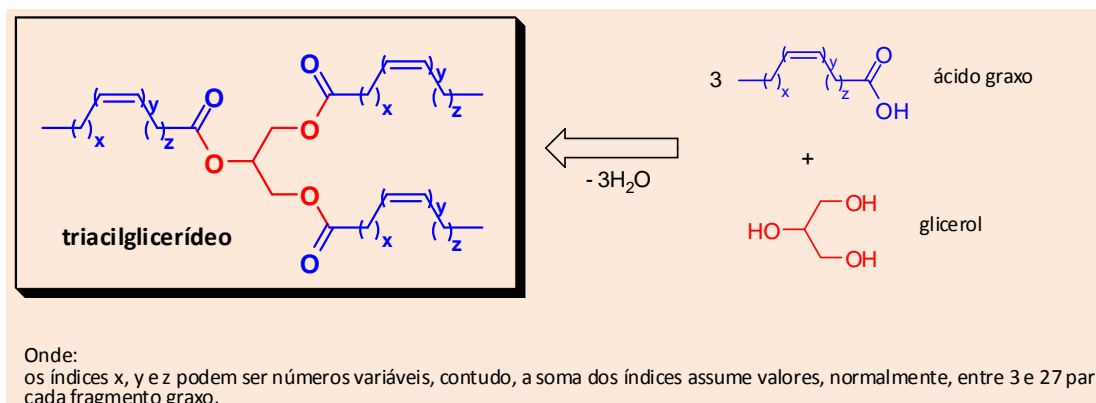


Figura 1. Estrutura geral de um triacilglicerídeo

2. A Síntese de Materiais Poliméricos e a Indústria de Tintas

Óleos vegetais foram empregados por muitos anos, na indústria de tintas, para geração de películas poliméricas que ofereciam brilho e proteção a materiais e objetos, principalmente a madeira. Porém, com o passar dos anos, devido a necessidades do mercado consumidor, que buscava além de um embelezamento das superfícies, proteção química e mecânica mais efetiva, foram desenvolvidos outros materiais mais elaborados, chamados de resinas alquídicas.⁴

Resinas alquídicas são polímeros gerados a partir da modificação química de óleos vegetais ou mesmo de ácidos graxos (ácidos orgânicos com cadeias hidrocarbônicas com muitos carbonos, ver Figura 1). Esses materiais são, de fato, poliésteres, que comparados com óleos vegetais puros, apresentam propriedades mais adequadas para a elaboração de uma tinta base óleo. O

nome “alquídica” é originário da palavra ALKID, derivada dos termos ALCOHOL e ACID. Essas resinas adquiriram uma boa reputação no mercado devido a sua maior facilidade de aplicação sobre superfícies, bem como, baixos custos do processo de preparação. Cabe destacar que tais resinas geram películas poliméricas (tinta curada) ambientalmente corretas, pois são facilmente biodegradáveis, em razão da presença, em sua estrutura química, de fragmentos oriundos dos óleos vegetais, ácidos graxos e glicerol. A Figura 2 apresenta um exemplo de estrutura química de uma resina alquídica. É importante salientar que as insaturações presentes no óleo ou ácido graxo empregado na elaboração da resina alquídica permanecem na estrutura da mesma, e são fundamentais para a formação da película polimérica, a partir da reação com o oxigênio do ar, como comentado anteriormente.^{5,6}

Os principais óleos vegetais empregados na fabricação de resinas alquídicas estão apresentados na Tabela 1. O tipo e a quantidade do óleo empregado determinam

as principais características de uma resina alquídica. Na indústria de tintas é adotada uma classificação, que é baseada no teor de óleo empregado na preparação da resina, onde a resina é chamada de longa (teor de óleo acima de 45 %), média (teor de óleo entre 45 % e 55 %) e curta (teor de óleo

inferior a 45 %), conforme mostrado na Tabela 1. Nessa tabela também estão indicadas algumas das propriedades finais desses materiais, que são de suma importância para cada tipo de aplicação, além de relacionar, também, os principais óleos usados em cada caso.⁷

Tabela 1. Tipos de óleo, teor, classificação e as propriedades das respectivas resinas

Óleo	Teor (%)	Classificação	Propriedades
Linhaça Soja	> 55	Longa	- Solúvel em solventes alifáticos. - Películas flexíveis com brilho e durabilidade razoável.
Girassol Soja Linhaça	45 – 55	Média	- Solúvel em solventes alifáticos ou alifático-aromáticos. - Boa secagem, durabilidade e brilho.
Coco Mamona	< 45	Curta	- Utilizado em vários sistemas em estufa combinada com melaminas (resinas amínicas)

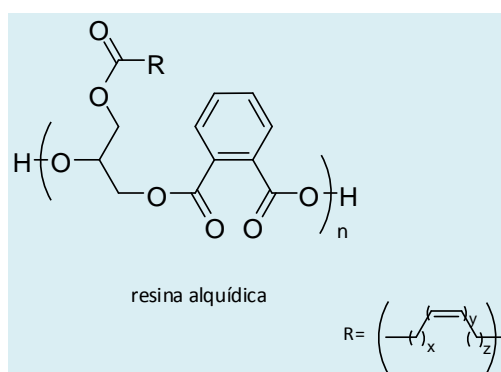


Figura 2. Estrutura de uma resina alquídica

A indústria de tintas emprega diferentes tipos de resinas alquídicas que podem ser utilizadas em uma variada gama de segmentos, como por exemplo, os conhecidos vernizes e tintas “base óleo” para pintura de madeira (portas, janelas, etc.) e objetos de decoração (Figura 3). Dentre as características das resinas alquídicas podemos citar: boa aderência sobre substratos, grande resistência a variações climáticas, riscos e abrasão (raspagem) e boa dureza e flexibilidade, aliadas a baixo custo.⁴

Este tipo de sistema forma o filme (película dura após aplicação de uma tinta) não somente pela evaporação de solventes, mas também através de uma série de reações químicas complexas que se processam ao contato da resina com o oxigênio do ar e que envolvem processos de oxidação/polimerização (polimerização oxidativa) da parte insaturada da cadeia de ácidos graxos presentes na estrutura deste tipo de material.

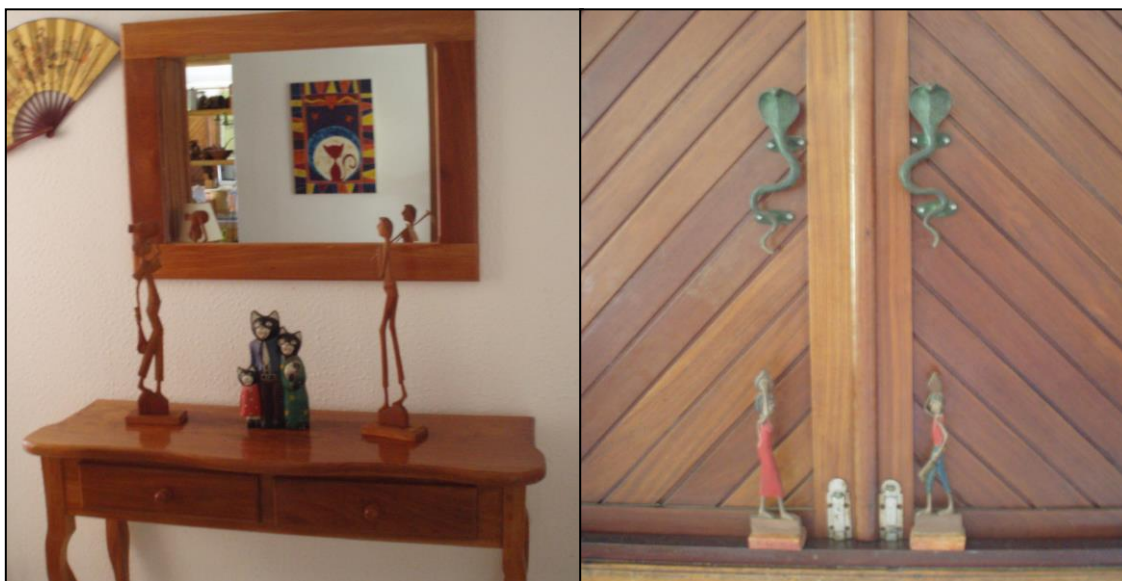


Figura 3. Mesa, janela e objeto de decoração revestidos com vernizes ou tintas a base de resinas alquídicas. Foto de Simoni M. P. Meneghetti

3. O Processo de Cura de uma Tinta

Os óleos vegetais e as resinas alquídicas sofrem um complexo processo de reações na presença do oxigênio do ar, denominado polimerização oxidativa (industrialmente conhecidos por cura ou secagem oxidativa). Esta cura é importante para a formação de um bom revestimento, levando à formação de um filme sólido que depende, fundamentalmente, do tipo e do teor de insaturações presentes no sistema. Esse filme sólido é o responsável pelo aspecto e pelo desempenho final do revestimento obtido após aplicação da tinta ou verniz sobre um determinado substrato. A Figura 4 ilustra o início de um processo de polimerização. Tal processo de cura é decorrente de uma série de reações em que há a formação de radicais livres que posteriormente se rearranjam e se recombinam. Esses arranjos e recombinações, que serão apresentados a seguir em detalhe, levarão a um aumento da massa molecular do sistema, gerando, assim,

a formação do filme polimérico protetor sobre a superfície em que a tinta foi aplicada.

O processo de cura da resina (ou processo de polimerização oxidativa) será mais favorecido quanto maior for: (i) o número de insaturações presentes; (ii) o grau de conjugação dessas insaturações, pois ligações duplas conjugadas são mais reativas do que as não conjugadas; e (iii) da presença de catalisadores que auxiliem o processo⁴. De fato, a polimerização oxidativa ocorre de maneira mais eficiente em presença de catalisadores. Estes são, frequentemente, carboxilatos de metais representativos ou de transição, também conhecidos como sabões metálicos, e são utilizados nessa forma para garantir solubilidade no meio resínico.⁸⁻¹² Na fabricação destes catalisadores, usualmente chamados de secantes, são empregados ácidos carboxílicos naturais ou sintéticos. Entre os ácidos orgânicos mais empregados, temos o ácido 2-etil-hexanoico. Seu uso é recomendado, pois possui odor reduzido, cor clara, baixa viscosidade, boa estabilidade e solubilidade e baixo custo.¹²

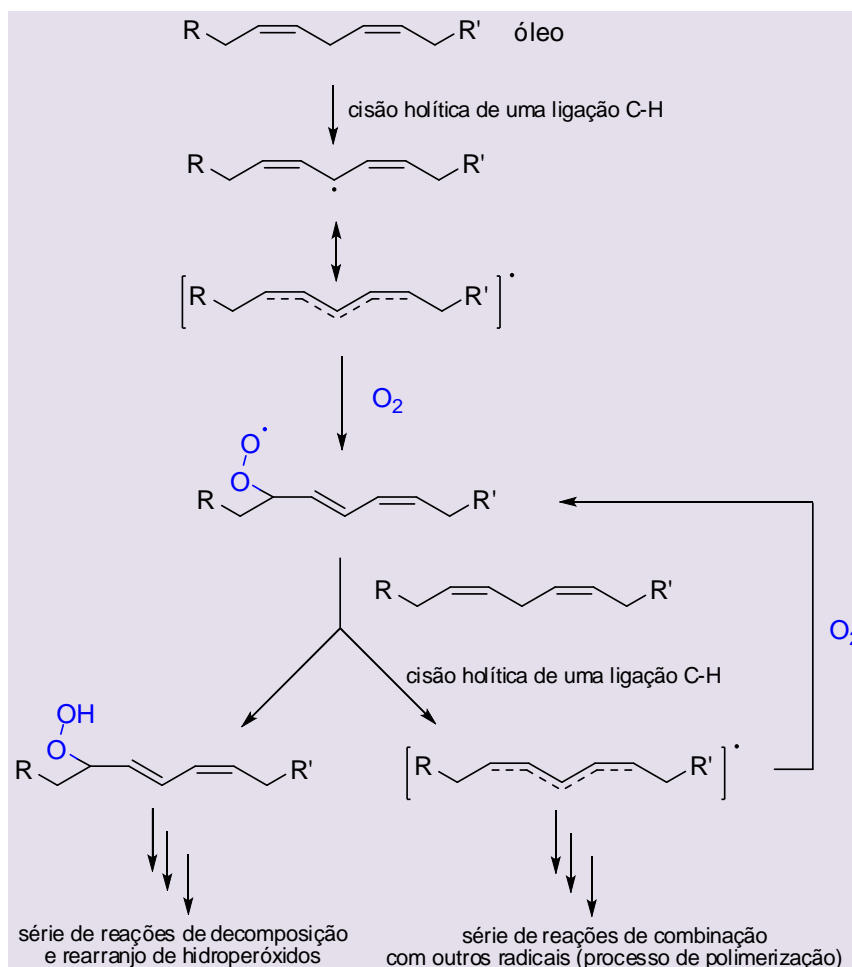


Figura 4. Reações que ilustram a natureza do processo de polimerização oxidativa, enfatizando a formação de radicais livres

A polimerização oxidativa envolve uma série de reações que podem ocorrer simultaneamente ou em sequência, gerando um complexo processo de cura ou secagem. Tal processo costuma ser dividido basicamente em duas etapas subsequentes: *oxidação* e *polimerização*.¹³

A etapa de oxidação se caracteriza pela ocorrência de uma série de processos químicos que envolvem reações com oxigênio molecular, presente no ar, seguido da formação e decomposição de hidroperóxidos.^{13,15} A formação e decomposição de hidroperóxidos envolve etapas de iniciação e de propagação. A iniciação pode ocorrer com a ação de alguma espécie química (normalmente um catalisador) ou mesmo por decomposição térmica (Esquema 1). A propagação pode

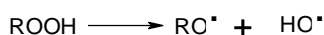
ocorrer através da abstração do hidrogênio metilênico pelo radical anteriormente formado ou com a entrada da molécula de oxigênio no processo, garantindo a continuidade do mesmo (Esquema 1). Esse processo de geração de um radical livre é termodinamicamente favorável, visto que o radical formado pode ser estabilizado por ressonância (Figura 3).^{16,17}

É importante salientar que à medida que as reações avançam, a quantidade e a complexidade dos hidroperóxidos formados aumenta. É através da decomposição dos hidroperóxidos que se observa a maior geração de radicais livres e essas espécies são fundamentais para a geração do filme polimérico, além de espécies oxigenadas, normalmente, voláteis. De fato, a decomposição desses hidroperóxidos se dá

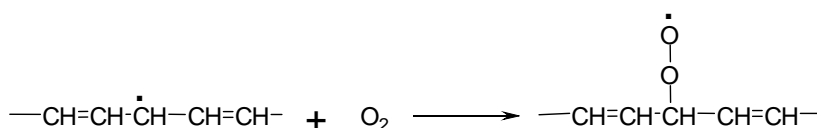
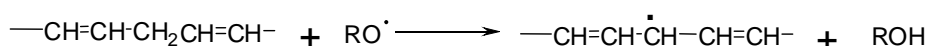
através da quebra homolítica da ligação O–O (Esquema 2).¹⁶ É justamente nesse período, em que há a geração de espécies oxigenadas voláteis, é que sentimos o “cheiro de tinta”, mesmo após o solvente da tinta ter evaporado.^{18,19}

Pode ocorrer, também, a adição de radicais a ligações duplas remanescentes, formando outros radicais mais complexos, conforme mostrado no Esquema 3, com recombinação em seguida.²⁰

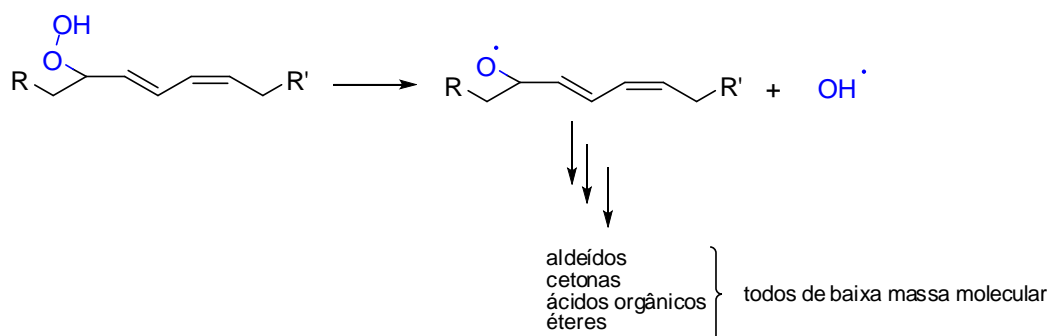
Iniciação



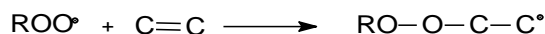
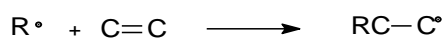
Propagação



Esquema 1. Iniciação e propagação



Esquema 2. Geração do filme polimérico decomposição dos hidroperóxidos



Esquema 3. Adição de radicais a ligações duplas remanescentes

A reação de polimerização ou terminação é a etapa final do processo, na qual ocorre um aumento do tamanho da cadeia e, conseqüentemente, um incremento da massa molecular das moléculas que compõem o sistema. Ou seja, é formada uma rede polimérica tridimensional que constitui

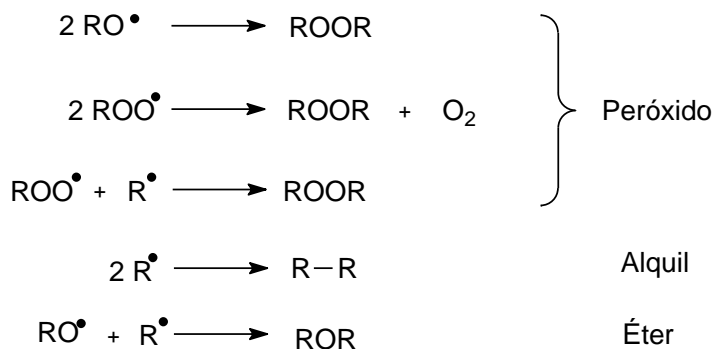
a película de tinta. Nessa etapa ocorre a recombinação dos radicais complexos formados na etapa de oxidação, e esse processo é o responsável pelo endurecimento da película ou filme protetor (Esquema 4).^{16,21} O mecanismo de recombinação de radicais é na realidade

bastante complexo e pode ser considerado como único na formação da rede tridimensional.

A reação de polimerização oxidativa pode ser dividida em etapa de oxidação e polimerização^{22,23} e vários catalisadores a base de metais são empregados. Esses compostos, conhecidos como secantes, podem atuar especificamente em cada uma das duas etapas.²⁴ Os catalisadores que atuam na etapa de oxidação, conhecidos como primários, são baseados, tipicamente, em metais como Co^{2+} , Mn^{2+} , Ce^{3+} , V^{3+} e Fe^{2+} . Os secantes secundários atuam sobre a polimerização e são baseados nos metais Pb^{2+} , Zr^{4+} , Al^{3+} , Bi^{3+} , entre outros. Os

auxiliares, baseados em Ca^{2+} , K^+ , Li^+ e Zn^{2+} , têm ação sobre os secantes primários, modificando seu comportamento. Os catalisadores primários e secundários podem sofrer variação do seu estado de oxidação. São exceções o Zr^{4+} e Al^{3+} , que mantêm seu estado de oxidação e são considerados, em muitas classificações, como secantes de coordenação.^{22,25,26} Entretanto, os auxiliares não sofrem variação de seu estado de oxidação e podem atuar como geradores de bases fortes, que neutralizam grupamentos ácidos, formados durante as reações, e que podem impedir o adequado desempenho dos demais secantes.²⁷

Polimerização



Esquema 4. Reação de polimerização

4. Considerações Finais

O conhecimento do complexo processo de polimerização oxidativa em nível molecular é de fundamental importância para o desenvolvimento de novas resinas alquídicas e novos catalisadores. Vale citar que segundo dados da ABIQUIM,²⁶ em 2008 foram sintetizadas no Brasil cerca de 44.000 toneladas de resinas alquídicas, o que representa 6 % das resinas termoplásticas produzidas no país. Além disso, tal processo constitui um exemplo consolidado da utilização de recursos renováveis oriundos da biomassa no setor industrial, mostrando que

parte dos materiais empregados na indústria de tintas se enquadra plenamente na plataforma de biorrefinarias em nosso país.

Agradecimentos

Os autores agradecem às diferentes agências financiadoras das pesquisas do Grupo de Pesquisas Rede de Estudos em Oleoquímica (CNPq, FINEP, FAPEAL, FAPDF), ao INCT-CATÁLISE e em especial à CAPES (PROCAD 2005, Projeto nº 0023051; e PROCAD NF 2009, Projeto nº 735/2010) que permitiram a mobilidade de alunos e

professores das equipes. Os autores agradecem também ao CNPq e CAPES pelas bolsas de pesquisa concedidas aos pesquisadores e aos alunos de graduação e pós-graduação.

Referências Bibliográficas

- ¹ Mello, V. M.; Suarez, P. A. Z. *Rev. Virtual Quim.* **2012**, *4*, 12. [[Link](#)]
- ² Gustone, F. *Inform* **2000**, *11*, 599.
- ³ Morrison, R.; Boyd, R.; *Química Orgânica*, 13a. ed., Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1996.
- ⁴ Fazenda, J. M. R. ; *Tintas e Vernizes. Ciência e Tecnologia*, 2a. ed., Abrafati: São Paulo, 1995.
- ⁵ Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M.P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R. *Quim. Nova* **2007**, *30*, 667. [[CrossRef](#)]
- ⁶ Ryer, D. *Paint Coating Ind.* **1998**, 76.
- ⁷ Brady, R. F. J. *Protect. Coat. Lin.* **1987**, *4*, 42.
- ⁸ Informativo técnico da Akzo Chemie; *Secantes*, Brasil, **1985**.
- ⁹ Narkhede, S.; Narkhede, N. K. *Paintindia* **1992**, *42*, 13.
- ¹⁰ Skalsky, J. *Prog. Org. Coat.* **1976**, *4*, 137. [[CrossRef](#)]
- ¹¹ Buono, F. J.; Feldman, M. L.; *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3a. ed.; John Wiley & Sons: New York, 1981.
- ¹² Patton, T. C. *Alkyd Resin Technology*, 19a. ed., John Wiley & Sons: New York, 1962.
- ¹³ Sheldon, R. A.; Kochi, J. K.; *Metal – Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, 1a. ed, New York, 1981.
- ¹⁴ Catálogo da Borschers AG; *Paint Additives: Paint Driers, Düsseldorf*, 1986.
- ¹⁵ Sheldon, R. A.; Kochi, J. K. *Adv. Catal.* **1976**, *25*, 272. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶ Mallégo, J. Lemaire J.; Gardette, J. *Prog. Org. Coat.* **2000**, *39*, 107. [[CrossRef](#)]
- ¹⁷ Gorkum R. V.; Bouwman, E. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1709. [[CrossRef](#)]
- ¹⁸ Frankel, E. N. *Prog. Lipid. Res.* **1980**, *19*, 1. [[CrossRef](#)]
- ¹⁹ Hancock, R. A.; Leeves, N. J.; Nicks, P. F. *Prog. Org. Coat.* **1989**, *17*, 321. [[CrossRef](#)]
- ²⁰ Patankar, N. A. *Langmuir* **2004**, *20*, 8209. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²¹ Mallégo, J.; Gonon, L.; Commereuc, S.; Verney, V. *Prog. Org. Coat.* **2001**, *41*, 171. [[CrossRef](#)]
- ²² Meneghetti, S. M. P.; de Souza, R. F.; Monteiro, A. L.; de Souza, M. O. *Prog. Org. Coat.* **1998**, *33*, 219. [[CrossRef](#)]
- ²³ Patton, T.C.; *Alkyd Resin Technology*, 19a. ed., John Wiley & Sons: New York, 1962.
- ²⁴ Middlemiss, R. G.; Olszanski, D. J. *Am. Paint Coating J.* **1993**, *78*, 35.
- ²⁵ Bieleman, J. H. *Pittura Vernice*, **1989**, *9*, 8.
- ²⁶ Turner, J. H. W.; Lakin, W. K. H. *J. Gil. Gol. Chem. Assoc.* **1979**, *62*, 419.
- ²⁷ Paul S. Em *Comprehensive Polymer Science: The Syntheses, Characterization, Reactions & Applications of Polymers*; Allen G., ed.; Pergamon Press: Oxford, 1989.
- ²⁸ Sítio da Associação Brasileira de Química ABIQUIM. Disponível em: <http://www.abiquim.org.br/geral.asp?princ=pub&pag=/publicacoes_migra/info&str_ID=36>. Acesso maio 2012.