
UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE

JAMILLE DE SOUZA CORREA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE EMULSÃO POLIÉSTER PROVENIENTE DE
RESINA DE PINUS**

GUARAPUAVA – PR

2017

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE EMULSÃO POLIÉSTER PROVENIENTE DE
RESINA DE PINUS**

Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada.

Orientador: Prof^o Dr. Fauze Jacó Anaissi

Guarapuava – PR

2017

Dedico este trabalho aos meus pais e a minha filha, Alice.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela força, coragem e oportunidade.

Ao Luan, meus pais, minha irmã e toda minha família pelo incentivo e paciência.

Ao meu orientador, prof^o Dr. Fauze Jacó Anaissi, pela oportunidade, apoio, dedicação e por acreditar no meu trabalho.

A Rafaella Ribeiro pela ajuda, dedicação e, principalmente, pela amizade.

A Júlia por fornecer os pigmentos que utilizei nesse trabalho, pela ajuda e amizade.

A todos os colegas do LabMat – Laboratório de Materiais e Pigmentos Inorgânicos da UNICENTRO, pelo companheirismo, em especial a Mariane, Ketlyn, Rafaella e Júlia, pela amizade nos momentos difíceis e felizes.

A todos os amigos que me apoiaram e ajudaram nessa caminhada.

A todos os professores que contribuíram para que eu chegasse até aqui.

A Capes, CNPQ, FINEP e Fundação Araucária pelo suporte financeiro.

RESUMO

Neste estudo, foi realizada a purificação de colofônia, extraída da resina de *Pinus* para preparação de uma emulsão poliéster. Primeiramente a resina de *Pinus* foi purificada através de lavagem com água destilada (para remoção de ácidos residuais do processo de resinagem) e solubilização em etanol combustível (97%), para filtração da resina e remoção de particulados sólidos (galhos, insetos e outros detritos da floresta). Em seguida, o solvente foi recuperado utilizando um sistema de rota-evaporação. A purificação e obtenção da colofônia presente na resina de *Pinus* foi realizada por arraste a vapor, sendo a terebintina (fração volátil da resina de *Pinus*) foi separada da colofônia (fração sólida). As sínteses dos poliésteres foram realizadas pela reação de esterificação entre a colofônia purificada, glicerina e anidridos maleico e ftálico. Para comparação da influência da colofônia no poliéster, outro polímero foi sintetizado, contudo, sem adição de colofônia. Visando evitar o uso de compostos orgânicos voláteis no produto final da tinta, foram preparadas emulsões pelo processo de inversão de fase catastrófica, onde foram testados diferentes teores de emulsificante, 7% e 10% (m/m). Os espectros de infravermelho e Raman mostraram a formação do grupo éster α,β insaturado após as sínteses. A partir dos termogramas foi possível observar que a adição da colofônia contribuiu para melhorar a estabilidade do polímero até a temperatura de 380 °C. Acima dessa temperatura, o poliéster sem colofônia apresentou melhor estabilidade, decompondo-se totalmente em 700 °C. Já o poliéster com colofônia se decompôs a 450 °C. Para avaliar a capacidade de aglomerar partículas de pigmentos e a possibilidade de aplicação como tinta, um pigmento verde de óxido de zinco foi disperso nas emulsões e aplicado em corpos de prova de gesso. A emulsão com melhor desempenho nos testes de estabilidade foi aquela com teor de emulsificante de 10%. As emulsões pigmentadas, ao serem aplicada sobre os corpos de prova de gesso, apresentaram secagem rápida, juntamente com um bom recobrimento de superfície e boa dispersão de pigmento, apresentando características adequadas para aplicação como revestimentos da indústria de tintas.

Palavras-chave: Polímeros; tintas; colofônia.

ABSTRACT

In this study, the purification of colophony was carried out to prepare a polyester emulsion. First, the *Pinus* resin was purified by washing with distilled water, to remove residual acids from the resin process, and solubilized in ethanol fuel (97%), to filter the resin and remove solid particles (branches, insects and other debris of the forest). Thereafter, the solvent was recovered using a rotary evaporation system. The purification and obtaining of the colophony present in the *Pinus* resin was carried out by steam drag, and the turpentine (volatile fraction of the *Pinus* resin) was separated from the colophony (solid fraction). Synthesis of the polyesters was carried out by the esterification reaction between purified rosin, glycerol and maleic and phthalic anhydrides. To compare the influence of colophony on the polyester, another polymer was synthesized, however, without addition of colophony. In order to avoid the use of volatile organic compounds in the final paint product, emulsions were prepared by the catastrophic phase inversion process, where different emulsifier contents, 7% and 10% (m / m) were tested. Infrared and Raman spectra showed the formation of the α , β unsaturated ester group following the syntheses. From the thermograms it was possible to observe that the addition of the colophony contributed to improve the stability of the polymer to the temperature of 380 ° C. Above this temperature, the polyester without colophony showed better stability, decomposing completely at 700 ° C. The polyester with colophony decomposed at 450 ° C. To evaluate the ability to agglomerate pigment particles and the possibility of application as paint, a green pigment of zinc oxide was dispersed in the emulsions. The emulsion with the best performance in the stability tests was the one with emulsifier content of 10%. The pigmented emulsions, when applied on the gypsum test specimens, showed fast drying along with a good surface coating and good pigment dispersion, presenting characteristics suitable for application as coatings of the paint industry.

Keywords: Polymer; paints; colophony.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1- REAÇÃO GENÉRICA DE SÍNTESE DE POLIÉSTER.....	19
FIGURA 2 - PLANTAÇÃO DE PINUS	20
FIGURA 3 - EXTRAÇÃO DE RESINA DE PINUS.....	21
FIGURA 4 - FENÔMENOS RELACIONADOS A PERDA DE ESTABILIDADE CINÉTICA E AGREGATIVA.	26
FIGURA 5 - A) RESINA DE PINUS SEM PURIFICAÇÃO B) RESINA DE PINUS PURIFICADA.....	28
FIGURA 6 - ESTRUTURAS QUÍMICAS DOS MONÔMEROS: A) ANIDRIDO FTÁLICO; B) ANIDRIDO MALEICO; C) GLICERINA.	29
FIGURA 7 - ESTRUTURAS DOS ÁCIDOS CONSTITUINTES DA COLOFÔNIA (BREU).	29
FIGURA 8 - ESQUEMA DA PROPOSTA DE SÍNTESE DO POLIÉSTER COM COLOFÔNIA.	30
FIGURA 9 - SISTEMA PARA SÍNTESE DOS POLIÉSTERES.	31
FIGURA 10- ESQUEMA DA PROPOSTA DE SÍNTESE DO POLIÉSTER SEM COLOFÔNIA.	32
FIGURA 11 - ESPECTROS FTIR DA COLOFÔNIA E DOS POLIÉSTERES COM E SEM COLOFÔNIA.....	37
FIGURA 12 - ESPECTROS RAMAN DOS ANIDRIDOS UTILIZADOS NA SÍNTESE DOS POLIÉSTERES.	38
FIGURA 13 - ESPECTROS RAMAN DOS POLIÉSTERES SINTETIZADOS COM E SEM COLOFÔNIA.....	39
FIGURA 14 - CURVAS DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DA COLOFÔNIA.	40
FIGURA 15 - CURVAS DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO POLIÉSTER SEM COLOFÔNIA.	41
FIGURA 16 - CURVAS DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO POLIÉSTER COM COLOFÔNIA.	42
FIGURA 17 - AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE NATURAL DAS EMULSÕES: A) INICIALMENTE PREPARADAS; B) 2 MESES APÓS O PREPARO..	45
FIGURA 18 - DISPERSÃO DO PIGMENTO: A) PIGMENTO DISPERSO NA EMULSÃO; B) PLACA DE GESSO PINTADA COM A EMULSÃO.	46

FIGURA 19 - A) POLIÉSTERES COM COLOFÔNIA CATALISADO COM ÁCIDO; B)	
POLIÉSTER COM COLOFÔNIA CATALISADO COM BASE; C)	
POLIÉSTER SEM COLOFÔNIA CATALISADO COM BASE.....	47

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE NATURAL E PH DAS EMULSÕES.	44
TABELA 2 - RESULTADOS DOS ÍNDICES DE ACIDEZ.....	46
TABELA 3 - COMPARAÇÃO DOS PARÂMETROS COLORIMÉTRICOS PARA PIGMENTO EM DIFERENTES RESINAS.....	48

LISTA DE EQUAÇÕES

ÍNDICE DE ÁCIDEZ	32
VARIAÇÃO NAS COORDENADAS COLORIMÉTRICAS TOTAIS (ΔE)	48

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A/O	–	Emulsão água e óleo
ARESB	–	Associação Brasileira dos Resinadores do Brasil
ATR	–	Reflectância total atenuada
CIE	–	Comissão Internacional d’Eclairage
FTIR	–	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
HLB	–	(do inglês, <i>hydrophilic-lipophilic balance</i>)
I.A	–	Índice de acidez
O/A	–	Emulsão óleo e água
O/W	–	(do inglês Oil/Water)
pH	–	Potencial de hidrogênio
PIS	–	Pigmento inorgânico sintético
Rpm	–	Rotação por minuto
TG-DSC	–	Análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial simultânea
VOC		Compostos orgânicos voláteis (do inglês <i>volatile organic compounds</i>)
W/O	–	(do inglês <i>Water/Oil</i>)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	16
2.1. Objetivo Geral	16
2.2. Objetivos Específicos.....	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1. Tintas	17
3.2. Resinas Poliéster	18
3.3. Pinus	19
3.4. Resina	20
3.5. Aplicações em tintas	22
3.6. Emulsões	22
3.7. Processos de emulsificação	24
3.8. Técnica de emulsificação por inversão de fase.....	24
3.9. Estabilidade das emulsões.....	25
4. MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1. Purificação de resina de Pinus	28
4.2. Extração de Terebintina	28
4.3. Monômeros	29
4.4. Síntese das Resinas Poliéster	30
4.5. Índice de Acidez.....	31
4.6. Caracterização das Resinas	33
4.6.1. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	33
4.6.2. Espectroscopia Raman.....	33
4.6.3. Análise Termogravimétrica	33
4.7. Emulsificação por inversão de fase.....	34
4.8. Caracterização das emulsões	34
4.8.1. pH.....	34
4.8.2. Estabilidade Natural.....	34
4.9. Dispersão de pigmento inorgânico sintético (PIS) na emulsão poliéster modificada com colofônia.	35
4.10. Influência das resinas nos parâmetros colorimétricos (CIE L*a*b) dos pigmentos.	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1. Caracterização das resinas.....	36

5.1.1. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	36
5.1.2. Espectroscopia Raman.....	37
5.1.3. Análise Termogravimétrica	39
5.2. Caracterizações das emulsões	43
5.3. Aspecto da tinta	45
5.4. Influência das resinas nos parâmetros colorimétricos (CIE L*a*b) dos pigmentos	46
6. CONCLUSÕES	50
PERSPECTIVAS FUTURAS	51
CURRÍCULO:.....	52
REFERENCIAS.....	53

1. INTRODUÇÃO

Tintas são revestimentos orgânicos de superfície, destinados à proteção e embelezamento de substratos nos quais são aplicados. Uma tinta é constituída por pigmentos, solvente, aditivos e, o mais importante, o polímero, 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. (FAZENDA, 2009; AMARAL, 2007; CAMARGO, 2002)

As resinas são materiais orgânicos classificadas de acordo com seus grupos funcionais, podendo ser alquídicas, poliéster, poliuretânicas, vinílicas, fenólicas, epóxi, acrílicas, celulósicas, amínicas, hidrocarbônicas, borracha clorada e silicone. Dentre as mais utilizadas, principalmente na indústria automobilística, está o poliéster, conhecido pelo seu ótimo desempenho frente a corrosão, boa resistência mecânica e térmica. (FAZENDA, 2009)

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. Essas combinações melhoram o desempenho da tinta e podem reduzir custos, melhorando muito o custo/benefício. A resina de pinus é um exemplo de resina natural, ela é constituída de uma fração volátil, conhecida como terebintina, formada por terpenos 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. (FAZENDA, 2009; PIRES et al., 2013; BLANCO E VILLAESCUSA, 2007)

A maioria das resinas são solúveis apenas em solventes orgânicos. Contudo, pensando na saúde da população e na agressão ao meio ambiente, países como Estados Unidos, Canadá e alguns na Europa restringiram o uso desses solventes em tintas. Dessa forma, busca-se métodos para reduzir ou até mesmo eliminar o uso de compostos orgânicos voláteis (*VOC – volatile organic compounds*), um método a ser explorado é o preparo de emulsões. (PILZ, 2016)

No presente trabalho, estudou-se o efeito da modificação de um poliéster com a colofônia obtida a partir da resina de *Pinus*. Com intuito de diminuir o teor de VOC, realizou-se o método de emulsificação por inversão de fase, onde buscou-se trabalhar

com baixos teores de surfactante. Para avaliar o potencial de aglomeração de pigmento e o recobrimento de superfície utilizou-se a dispersão de pigmentos inorgânicos sintéticos na emulsão, bem como a pintura de corpos de prova de gesso com a tinta preparada. As resinas sintetizadas foram caracterizadas por espectroscopia vibracional (FTIR e Raman) e análise térmica simultânea (TG-DSC).

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar emulsões poliésteres modificados com colofônia, oriunda da resina de *Pinus*. Dispersar pigmento inorgânico sintético para aplicação como revestimentos imobiliários.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Purificar a resina de *Pinus elliotti* var. *Elliotti* pela sua diluição em etanol e filtração a vácuo.
 - Extrair a terebintina da resina de pinus utilizando extrator soxhlet.
 - Sintetizar um poliéster a partir da reação de esterificação entre os ácidos resinosos da colofônia, a glicerina, o anidrido maleico e o anidrido ftálico.
 - Caracterizar o poliéster sintetizado e a colofônia por FTIR e TG-DSC e Raman.
 - Emulsionar o polímero sintetizado pelo método da inversão de fase, para que o mesmo permaneça homogêneo em água.
 - Dispersar pigmento na emulsão preparada para aplicação em corpos de prova confeccionados em gesso.
 - Avaliar a influência da resina modificada com colofônia nas coordenadas colorimétricas (CIE L*a*b) de um pigmento verde de óxido de zinco.
-

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. TINTAS

Tintas são polímeros orgânicos que, após o processo de cura (secagem), formam uma película protetora sobre o substrato revestido. Além do polímero, a tinta pode ser composta por solventes, pigmentos e aditivos. (FAZENDA, 2009)

O polímero é o veículo da tinta, mais comumente chamado de resina, é o principal constituinte da tinta. Ele tem a finalidade de aglomerar partículas de pigmentos e definir as propriedades da tinta, como durabilidade, dureza, cura, aplicabilidade, resistência química e mecânica, flexibilidade, adesão ao substrato, além de ser responsável pela formação de um filme após o processo de cura da tinta. (FAZENDA, 2009)

Os filmes poliméricos formados são obtidos por dois processos de secagem (cura), onde a resina empregada pode ser classificada em termoplástica ou termofixa. Nas termoplásticas a cura é obtida através da evaporação do solvente. Nas termofixas são obtidas por reações de polimerização do sistema de resinas juntamente com a evaporação do solvente. Os filmes termofixos tem qualidades como brilho, dureza, resistência química e mecânica superior aos termoplásticos. (FAZENDA, 2009)

A resina é classificada de acordo com o grupo funcional presente na estrutura do polímero, e pode ser: alquídica, epóxi, acrílica, poliéster, vinílica, poliuretânica, fenólica, amínica, celulósica, hidrocarbônica, borracha clorada e de silicone. (FAZENDA, 2009)

Em tempos remotos, as resinas utilizadas em tintas eram preparadas de maneira rústica, compostas por materiais naturais, vegetais ou animais. Atualmente essas resinas são obtidas por meio de reações complexas de polimerização, onde são obtidos produtos com qualidade muito superiores. (CARUSO et al.; 2014)

Para se obter um melhor desempenho da resina, podem ser realizadas algumas variações e melhorias das propriedades através da combinação ou modificação com outros componentes, sejam eles sintéticos ou naturais. Por exemplo, são utilizadas combinações entre duas ou mais resinas sintéticas, para se obter um produto com qualidade superior às resinas quando utilizadas separadamente. Outras combinações são feitas entre resinas sintéticas e resinas naturais através de reações de polimerização, beneficiando o revestimento com maior resistência química e

mecânica e diminuindo os custos, já que resinas naturais tem menor custo em relação às sintéticas. (FAZENDA, 2009)

Os pigmentos têm a finalidade de conferir cor e opacidade e, ainda, são responsáveis por algumas características de resistência, como proteção anticorrosiva, antifúngica e bactericida, entre outros efeitos. (OLIVEIRA, 2009)

Os solventes garantem aplicabilidade e manuseio, exceto em tintas em pó, onde eles não são empregados. Os mais utilizados são os solventes orgânicos com baixo ponto de ebulição, que dissolvem a resina e influenciam na cura da tinta, retardando ou acelerando o processo. (OLIVEIRA, 2009)

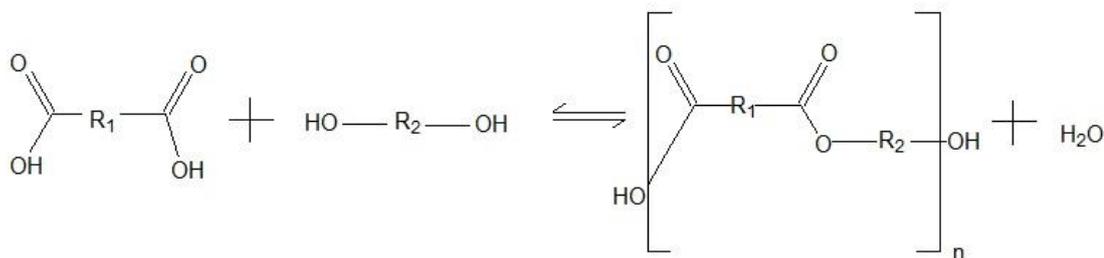
Os aditivos têm as mais variadas funções em tintas, como: proporcionar características específicas e melhoria das propriedades. Embora sejam aplicados em quantidades muito pequenas, eles têm papéis determinantes na qualidade, estabilidade, aplicabilidade e aspecto dos revestimentos. Há uma grande diversidade de aditivos, os mais comumente utilizados são os secantes, dispersantes, niveladores, antiespumantes, estabilizantes de ultravioleta e outros aditivos de preservação. (OLIVEIRA, 2009)

Solventes, pigmentos e aditivos nem sempre precisam fazer parte da formulação de revestimento, pois a resina sozinha é considerada uma tinta, já que ela é responsável por formar um filme protetor, após a cura, sobre superfície do substrato a ser protegido. O tipo de tinta é definido pela funcionalidade da resina e, geralmente, carrega o nome do principal grupo funcional, ex: epóxi, acrílica, poliéster, etc. (FAZENDA, 2009; OLIVEIRA, 2009)

3.2. RESINAS POLIÉSTER

Os poliésteres são obtidos pela reação de esterificação, entre ácidos carboxílicos e/ou anidridos e álcoois polifuncionais, conforme Figura 1. Nessa reação, o grupo álcool é o nucleófilo, no qual reage com a carbonila do grupo ácido carboxílico (eletrófilo) levando à quebra da ligação dupla carbono/oxigênio. Quando essa ligação dupla é restituída, o grupo éster é formado liberando uma molécula de água, que é formada como um subproduto da reação.

Figura 1- Reação genérica de síntese de poliéster.



FONTE: modificado de BATISTA (2004).

A reação depende dos monômeros: grupos funcionais, concentração, proporção, solubilidade, temperatura e catalisador. Por se tratar de uma polimerização por condensação, um subproduto é formado, no caso, a água, a qual é removida através de destilação, pois a presença da mesma acarreta na hidrólise do poliéster formado, ou seja, na reversibilidade da reação. A variedade de monômeros permite uma variedade de combinações e estruturas diferentes entre poliésteres, variando também as propriedades e desempenho. (BATISTA, 2004) Eles podem ser classificados em dois grupos: (FAZENDA, 2009)

- **Poliésteres saturados:** muito importantes em tintas automotivas *coil coating* e tintas em pó. Eles também são aplicados para tintas líquidas, entretanto, a síntese desse polímero é feita na presença de solventes (que não participam da reação), é diluído por solventes adequados dependendo do substrato onde vai ser aplicada.
- **Poliésteres insaturados:** possuem excelentes propriedades mecânicas e, por esse fator, são muito utilizados como complemento na repintura automotiva.

3.3. PINUS

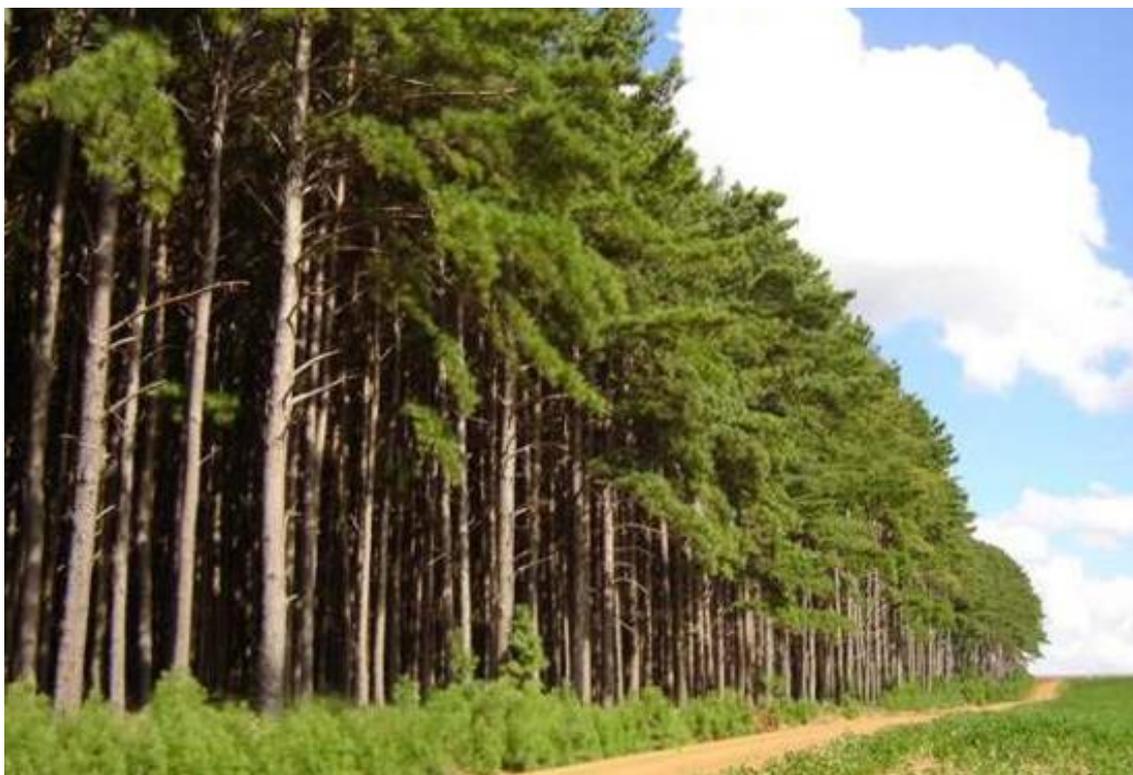
O *Pinus* é uma árvore nativa do Hemisfério Norte, é encontrado em regiões com diferentes condições climáticas, sendo que seu crescimento é possível mesmo em condições extremas. Além da madeira, o *Pinus* tem um alto valor atribuído economicamente à obtenção de oleoresina. (SAMPAIO et al., 2016; RODRIGUÊS-CORREA et al., 2017) Várias partes dessa árvore: brotos, agulhas, cones femininos,

óleos e resinas são utilizados na medicina como tratamento de doenças e infecções respiratórias, como bronquite, tosse, resfriados, etc. (MISTIC et al., 2018)

Na região sul do Brasil e no estado de São Paulo, o *Pinus* é uma das principais árvores comerciais plantadas, devido à resistência e crescimento relativamente rápido elas são plantadas para obtenção de madeira e oleoresina. (SAMPAIO et al., 2016)

O gênero *Pinus* compreende cerca de 130 espécies de árvores identificadas. (MISTIC et al., 2018) As mais comuns plantadas no Brasil são: *Pinus taeda*, *Pinus elliotti* (que toleram geadas), *Pinus caribaea* var. *hondurensis*, *Pinus oocarpa* e *Pinus tecunumanii* (estes resistem ao déficit hídrico). (CI FLORESTAS, 2017)

Figura 2 - Plantação de Pinus



FONTE: FLORESTA E TECNOLOGIA (2018).

3.4. RESINA

A resina de *Pinus* é um líquido viscoso, inflamável, de cor amarela/marrom, com um forte odor. É produzida pela planta como parte de seu mecanismo de defesa, formando uma barreira que auxilia na cicatrização de danos em seu caule e imobilização de organismos invasores. (ARESB, 2017)

De acordo com a ARESB, Associação dos Resinadores do Brasil, (2017), a resina de *Pinus* é extraída através do processo de resinagem, que consiste em um conjunto de operações onde é aberta uma fenda no caule da árvore para verter os canais resiníferos.

A resina de *Pinus* é constituída por uma fração sólida denominada breu ou colofônia, e outra fração volátil conhecida como terebintina. A terebintina é líquida e oleosa, sensível a luz, tóxica e inflamável. A fração oleosa foi muito utilizada em cosméticos e essências para alimentos, também foi aplicada como solventes para tintas imobiliárias e tintas para pintura em telas. (FAZENDA, 2009; TUMEN et al., 2018) Entretanto, devido a sua toxicidade, vem sendo abolida deste ramo. Essa fração oleosa da resina de *Pinus* é composta por éteres, álcoois e terpenos, principalmente α -pineno (entre 21,39% e 25,40% m/m), β -pineno (9,68% m/m) e cariofileno (entre 4 e 9% m/m). (ZEYNEP et al., 2014)

Pesquisas atuais indicam a capacidade de combater o mosquito transmissor da Dengue, quando colocada em pequenas quantidades nos focos do mosquito. Seu forte odor também é capaz de repelir outros insetos. (LEYVA et al., 2009)

Figura 3 - Extração de resina de Pinus



FONTE: MADEIRA TOTAL (2018)

A colofônia é composta basicamente por ácidos diterpênicos monocarboxílicos. Os diterpenos são compostos por quatro unidades de isoprenos, onde o esqueleto é o C₂₀. Contudo, pode haver variações na estrutura de acordo com o número de insaturações, grupos funcionais e quantidade de oxigênio. Diterpenos podem ser classificados em dois grupos principais: lábdanos, que são moléculas bicíclicas com uma cadeia lateral C₆ não insaturada altamente reativa; e pimaranos e abietanos que são ácidos tricíclicos. As moléculas de tipo abietano, contém duplas ligações conjugadas e se oxidam com facilidade. (SCALARONE et al., 2002)

O maior percentual da composição da colofônia pertence aos ácidos do tipo abietano, cerca de 60 % (m/m) (ácidos abiético, dehidroabiético e tetrahydroabiético, etc.) altamente reativos, contendo ligações duplas conjugadas, 20-25% (m/m) de ácidos pimarano (ácidos pimárico, levopimárico, etc.) mais estáveis e 5-10% (m/m) de outros ácidos. (SCALARONE et al., 2002)

A colofônia é solúvel na maioria dos solventes orgânicos e insolúvel em água. Suas aplicações são na indústria alimentícia, na medicina, na produção de borracha sintética, cosméticos, adesivos, vernizes, tintas, cola, pneus, goma de mascar, ceras depilatórias, detergentes, sabões, etc. (SCALARONE et al., 2002; HUANG et al., 2016)

3.5. APLICAÇÕES EM TINTAS

Nos revestimentos utilizados atualmente, a colofônia não é utilizada sozinha na composição de tintas e vernizes, pois após o processo de cura, ela se torna frágil de quebradiça. Desse modo, ela é adicionada a óleos ou outras resinas para modificar e alterar suas propriedades. No presente, ela é misturada as resinas sintéticas como aditivo para aumentar adesão, brilho e dureza. (TIRAT et al., 2016; TIRAT et al., 2017)

3.6. EMULSÕES

Desde 1950 as preocupações ambientais tendem a banir o uso de COV (compostos orgânicos voláteis) das tintas e vernizes, desenvolvendo apenas sistemas base água. Entretanto, isso não é fácil, principalmente para resinas altamente viscosas onde a agitação altamente energética é insuficiente para produzir uma

emulsão. Desde então, estuda-se métodos para melhorar o preparo de emulsões. (PIERLOT et al., 2018)

Emulsões são sistemas formados por três componentes, dois líquidos com solubilidade limitada entre si, e o terceiro componente é um emulsificante que promove a homogeneidade do sistema. Emulsificantes ou surfactantes são substâncias anfífilas, ou seja, que contém em sua estrutura uma fração hidrofóbica e outra hidrofílica. Por essa característica, o emulsificante consegue interagir com um líquido polar e outro apolar, diminuindo a tensão superficial e permitindo a estabilidade de um sistema homogêneo. A tensão superficial ou interfacial é a força requerida para quebrar a interface entre dois líquidos imiscíveis. (CHARIN et al., 2016; FERNANDEZ et al., 2004; PERAZZO et al., 2015; HONSE et al., 2018)

Geralmente as emulsões compreendem óleo disperso em água (emulsão O/A ou O/W), neste caso o óleo é a fase dispersa e a água a fase contínua. Nas emulsões água dispersa em óleo (emulsão A/O ou W/O) a água é a fase dispersa e o óleo a fase contínua.

Em uma emulsão, um líquido está contido em outro na forma de gotículas e, ao redor dessas gotículas, o emulsificante forma uma micela, quanto maior o número dessas gotículas ou micelas, maior será a homogeneidade da mistura. O ideal é que o tamanho dessas gotículas seja o menor possível. Entre os efeitos determinantes da natureza da emulsão estão o método de preparação, a energia fornecida, a diferença entre as viscosidades das fases, o tipo e o teor de emulsificante adicionado. (PIERLOT et al., 2018)

A regra de Bancroft foi introduzida há 100 anos, e melhorada no decorrer do tempo através de estudos físico químicos que levam em consideração a interação do surfactante com ambos os líquidos. Essa regra afirma que a fase externa da emulsão é, na maior parte do tempo, a fase em que o surfactante é mais solúvel. (PIERLOT et al., 2018) Em 1940 foi criada uma regra empírica conhecida como HLB (do inglês, *hydrophilic-lipophilic balance*), ela foi utilizada por décadas na indústria de cosméticos e farmacêutica, entretanto, essa regra não é precisa, pois não leva em conta a natureza dos componentes da emulsão. (PIERLOT et al., 2018; VASCONCELOS et al., 2018)

3.7. PROCESSOS DE EMULSIFICAÇÃO

Há alguns procedimentos básicos para o preparo de emulsões, como agitação, aquecimento, resfriamento e homogeneização. Porém, o processo de emulsificação não é fácil e, apesar de muitos processos industriais usufruírem dessa tecnologia, o fenômeno é complexo e sua instabilidade é incontrolável. (HONSE et al., 2018)

Diferentes processos de emulsificação são utilizados nas indústrias, dentre eles, estão a inversão de fase por variação da temperatura, formulação induzida por inversão ou emulsificação direta, emulsificação por inversão catastrófica ou emulsificação por inversão de fase, inversão combinada, entre outros.

3.8. TÉCNICA DE EMULSIFICAÇÃO POR INVERSÃO DE FASE

Durante este processo o sistema água em óleo (W/O) se inverte em óleo em água (O/W), ou vice-versa. Nesse método, também conhecido como *agent-in-oil*, o emulsificante é adicionado na fase óleo e a fase aquosa é adicionada lentamente até atingir o ponto crítico, onde ocorre a inversão. (HONSE et al., 2018; HARTMAMM, 2011; ARENAS-CALDERON et al., 2014)

Há dois tipos de inversão de fase, transicional e catastrófica. Na inversão de fase transicional a afinidade do surfactante é alterada pela variação de temperatura ou por variação na composição dos surfactantes em temperatura constante. Na inversão de fase catastrófica, as gotas da fase dispersa estão próximas o suficiente para aglutinarem em contato umas com as outras, neste momento a taxa de coalescência supera a taxa de ruptura, prevalecendo a formação de partículas. (PILZ, 2016; HONSE et al., 2018; HARTMAMM, 2011)

O criador do termo “inversão catastrófica” foi Salager, onde, em 1988, mostrou que a “teoria da catástrofe” era aplicável ao fenômeno ocorrido na inversão de fase. (PILZ, 2016)

3.9. ESTABILIDADE DAS EMULSÕES

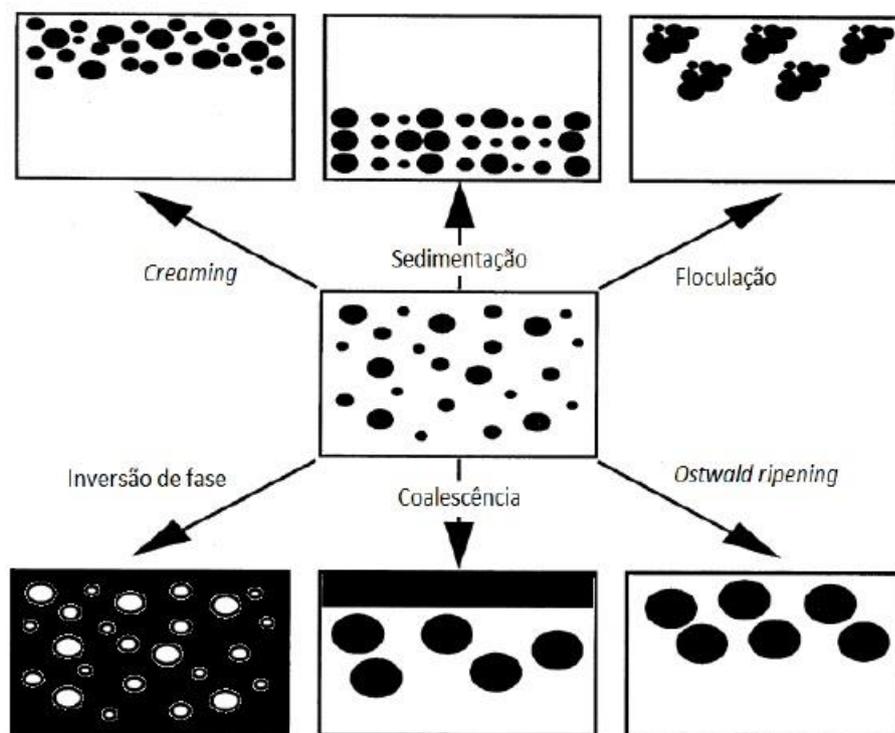
A estabilidade das emulsões depende de vários fatores e, principalmente, de componentes ativos capazes de adsorver-se nas interfaces envolvidas. (ULAGANATHAN et al., 2012). A estabilidade é alcançada através da combinação de forças associadas a energia cinética das partículas e as forças de atração e repulsão entre elas. A energia cinética promove o movimento constante das partículas, onde elas aproximam-se e colidem. Forças fracas, como as de van der Waals são suficientes para permitir a aglomeração de partículas. Mesmo com as forças repulsivas, prevenindo o contato, a dispersão pode permanecer por tempo indeterminado sem alteração no tamanho e propriedades das partículas, devido ao balanço entre as forças atração e repulsão. (PILZ, 2016)

A desestabilização cinética entre as partículas está relacionada principalmente com fenômenos de sedimentação e *creaming*, que são mudanças relacionadas com a perda de instabilidade causada pela ação da gravidade que promove a separação de fases, felizmente, essas mudanças são reversíveis. Contudo, com o passar do tempo pode ocorrer a coagulação, que é um fenômeno irreversível. Entretanto, em micro-emulsões, onde tamanhos de partícula suficientemente pequenos são obtidos, 20 e 500 nm, pode-se superar a força gravitacional evitando a separação. Dessa forma, as micro-emulsões são bastante estáveis e desejadas. A adição de agentes reológicos como espessantes, também ajuda na estabilização. Sendo assim, um dos fatores determinantes na estabilidade das emulsões é o tamanho de partícula (quanto menor, melhor), pois ele diminui o efeito de sedimentação e coalescência. (PILZ, 2016; FERNANDEZ et al., 2004)

Durante a desestabilização agregativa ocorre a perda da barreira energética que mantém o sistema disperso. Fenômenos de agregação e coagulação são os principais causadores deste feito. A coalescência corresponde a fusão das partículas sob a ação da tensão superficial. O aumento do tamanho da partícula é causado por um fenômeno conhecido como *Ostwald ripening*, onde ocorre a difusão das moléculas de óleo das gotas menores para as gotas maiores. A flocculação acontece quando a energia de atração entre as moléculas é maior que a energia de repulsão. Alguns desses problemas que interferem na estabilidade das emulsões são ilustrados na Figura 4. (CHARIN et al., 2016; PERAZZO et al., 2015)

Os emulsificantes são essenciais para a estabilidade das emulsões, pois diminuem a tensão interfacial entre as fases óleo e água. Contudo, esses compostos não conseguem inibir totalmente a energia livre da superfície provocada pela área interfacial. Sendo assim, a estabilidade das emulsões depende também do tipo de emulsificante. São classificados em duas categorias: iônicos (catiônicos e aniônicos); não-iônicos e anfóteros. (PERAZZO et al., 2015; HARTMAMM, 2011).

Figura 4 - Fenômenos relacionados a perda de estabilidade cinética e agregativa.



FONTE: TADROS (2008)

Os emulsificantes aniônicos são moléculas com uma região hidrofílica formada por uma carga negativa. Os catiônicos possuem uma região com carga positiva, enquanto que, nos compostos não-iônicos há ausência de cargas. Os anfóteros possuem em sua estrutura uma região ácida (carga positiva) e outra básica (carga negativa), dependendo das condições de pH, eles podem apresentar comportamento aniônico ou catiônico. (PERAZZO et al., 2015; HARTMAMM, 2011)

Emulsionantes iônicos proporcionam à emulsão boa estabilidade, pois promovem a estabilização eletrostática do sistema durante a estocagem do produto,

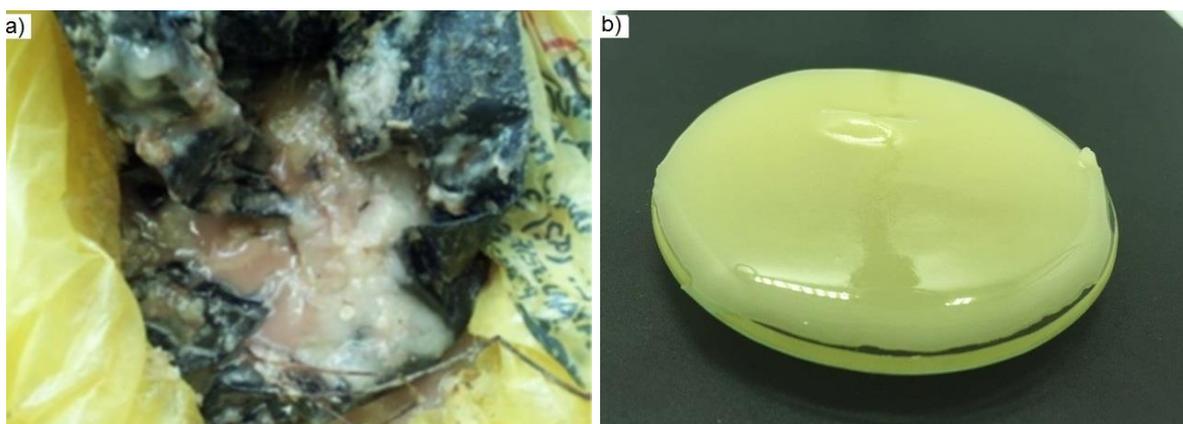
principalmente os tensoativos aniônicos que são bastante eficientes em formulações com concentração de eletrólitos baixa ou moderada. (ULAGANATHAN et al., 2012)

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. PURIFICAÇÃO DE RESINA DE PINUS

A resina *Pinus elliotii* var. *Elliottii* (Figura 5) foi cedida *in natura* por produtores da região de Guarapuava. Como estímulo para a árvore produzir e excretar a resina, os produtores costumam aplicar uma pasta de H_2SO_4 nos cortes feitos no caule das árvores, por onde o material resinoso é coletado. Sendo assim, para remoção desse ácido foi realizada uma lavagem com água destilada sob agitação. A água de lavagem foi trocada até a solução atingir pH 7. Após a retirada de toda a água, a resina foi solubilizada em etanol combustível; obtido comercialmente; e, posteriormente, filtrada a vácuo para a remoção de impurezas. Em seguida, o solvente foi recuperado através de um sistema de rota-evaporação.

Figura 5 - a) Resina de *Pinus* sem purificação b) Resina de *Pinus* purificada.



FONTE: O Autor (2018).

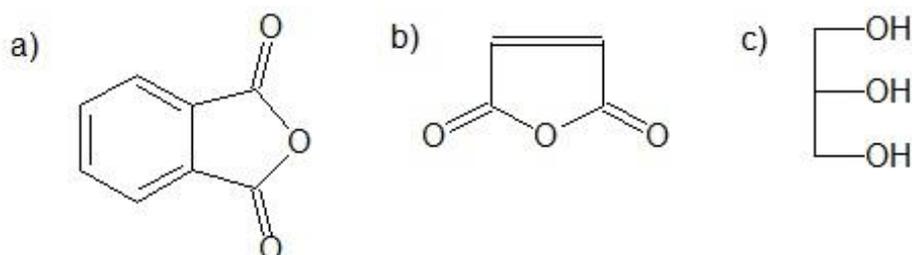
4.2. EXTRAÇÃO DE TERE Bintina

A resina de pinus é constituída de uma fração sólida denominada de colofônia e outra fração volátil e oleosa conhecida como terebintina. Devido à toxicidade, a terebintina foi coletada por extração em soxhlet por arraste a vapor, utilizando como solvente a água destilada. Para cada fração de amostra, foram adicionados 200,0 mL de solvente extrator (H_2O). A terebintina foi extraída por um período de 6 horas e o percentual coletado de terebintina na resina foi de aproximadamente 18% (m/m). A colofônia foi retirada do extrator e utilizada na síntese do poliéster.

4.3. MONÔMEROS

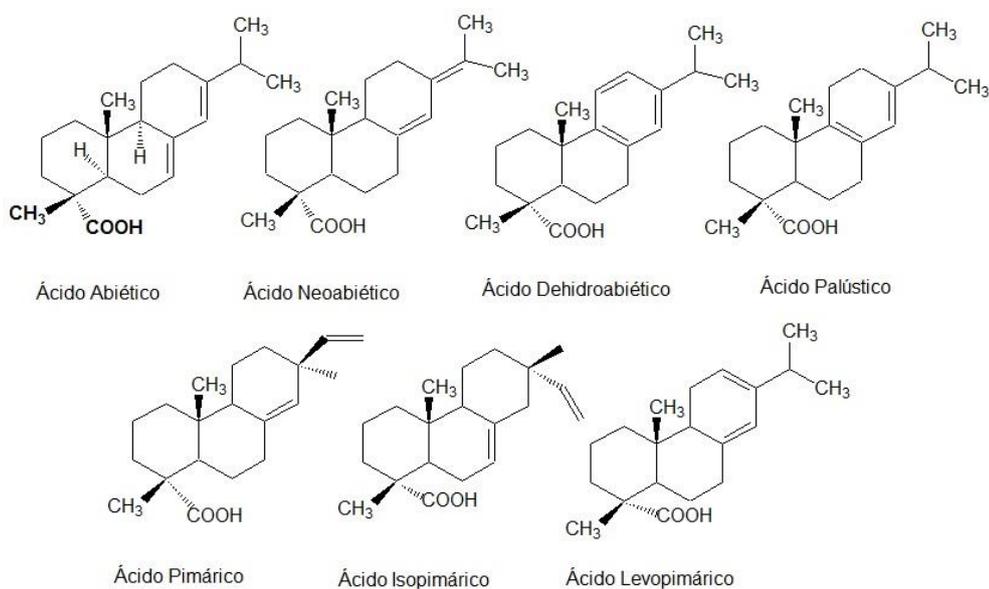
Glicerina (99,9%), anidrido maleico (99%) e anidrido ftálico (99%), cujas estruturas são mostradas na Figura 3, todos de grau analítico, foram utilizados na síntese do poliéster. A colofônia (breu) foi obtida através do processo de purificação da resina de pinus e ela é composta por ácidos resinosos cujas estruturas são mostradas na Figura 4.

Figura 6 - Estruturas químicas dos monômeros: a) anidrido ftálico; b) anidrido maleico; c) glicerina.



FONTE: O Autor (2018)

Figura 7 - Estruturas dos ácidos constituintes da colofônia (breu).



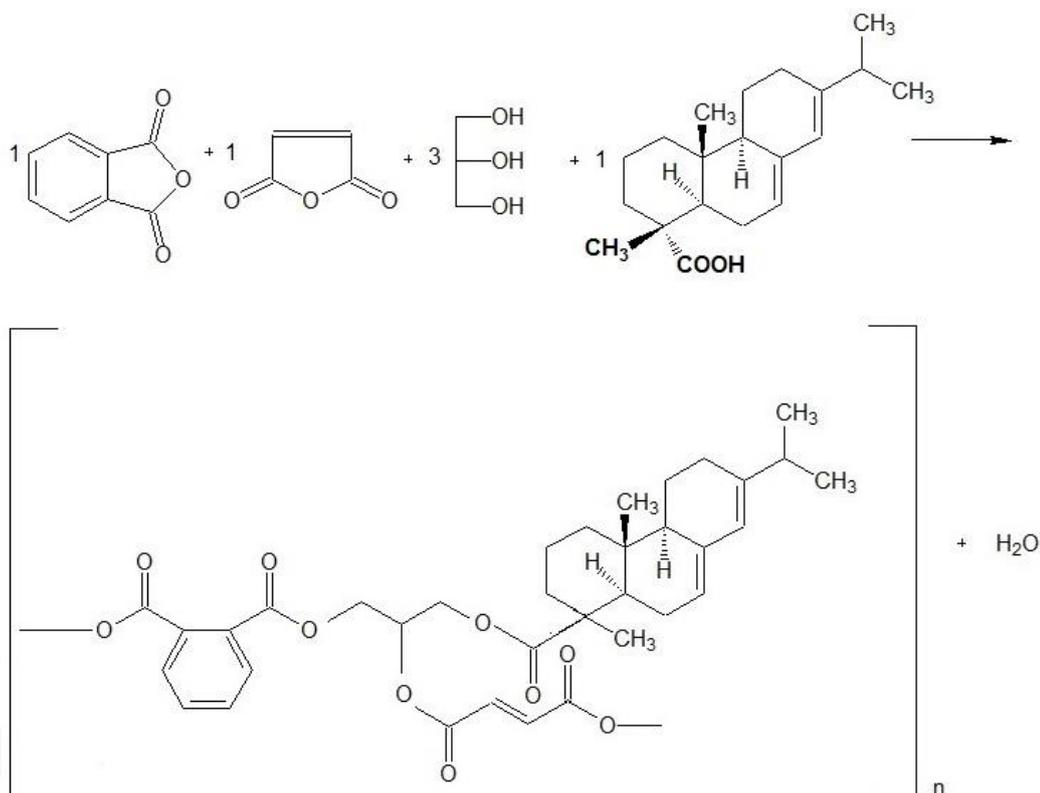
FONTE: Adaptado de ROSA (2014)

4.4. SÍNTESE DAS RESINAS POLIÉSTER

Para a preparação da resina poliéster (Figura 8) foram pesados 70,98 g (0,479 mol) de anidrido ftálico, 42,35 g (0,432 mol) de anidrido maleico, 115,0 g (1,25 mol) de glicerina e 142,0 g (0,469 mol) de colofônia. Essa mistura foi colocada em um balão de 500 mL, com sistema de agitação, aquecimento, condensador e controle de temperatura, um leve fluxo de N₂ (g) passou pelo balão e o sistema foi fechado, conforme Figura 9.

A reação foi catalisada por hidróxido de potássio (KOH) sólido e com ácido *p*-tolueno sulfônico, separadamente. O sistema reacional foi aquecido à 200 °C por um período de 9h. Durante a reação ocorreu a esterificação entre os grupos carboxila, contidos nos ácidos resínicos da colofônia e nos anidridos, e o polioli (glicerina). Como resultado secundário na polimerização de condensação, uma pequena quantidade de água foi formada, esta foi evaporada e coletada em um soxhlet acoplado à síntese para não haver a reversibilidade da reação. A reação foi monitorada até atingir o ponto de reticulação desejado, medido através do índice de acidez.

Figura 8 - Esquema da proposta de síntese do poliéster com colofônia.



Para verificar a influência da colofônia, foi realizada outra reação (Figura 10), sob as mesmas condições, contudo, sem a participação da colofônia na composição, contendo as seguintes proporções: 70,0 g de glicerina, 75,0 g de anidrido ftálico, 25,0g anidrido maleico, a reação também foi catalisada com hidróxido de potássio (KOH) sólido.

Figura 9 - Sistema para síntese dos poliésteres.



4.5. ÍNDICE DE ACIDEZ

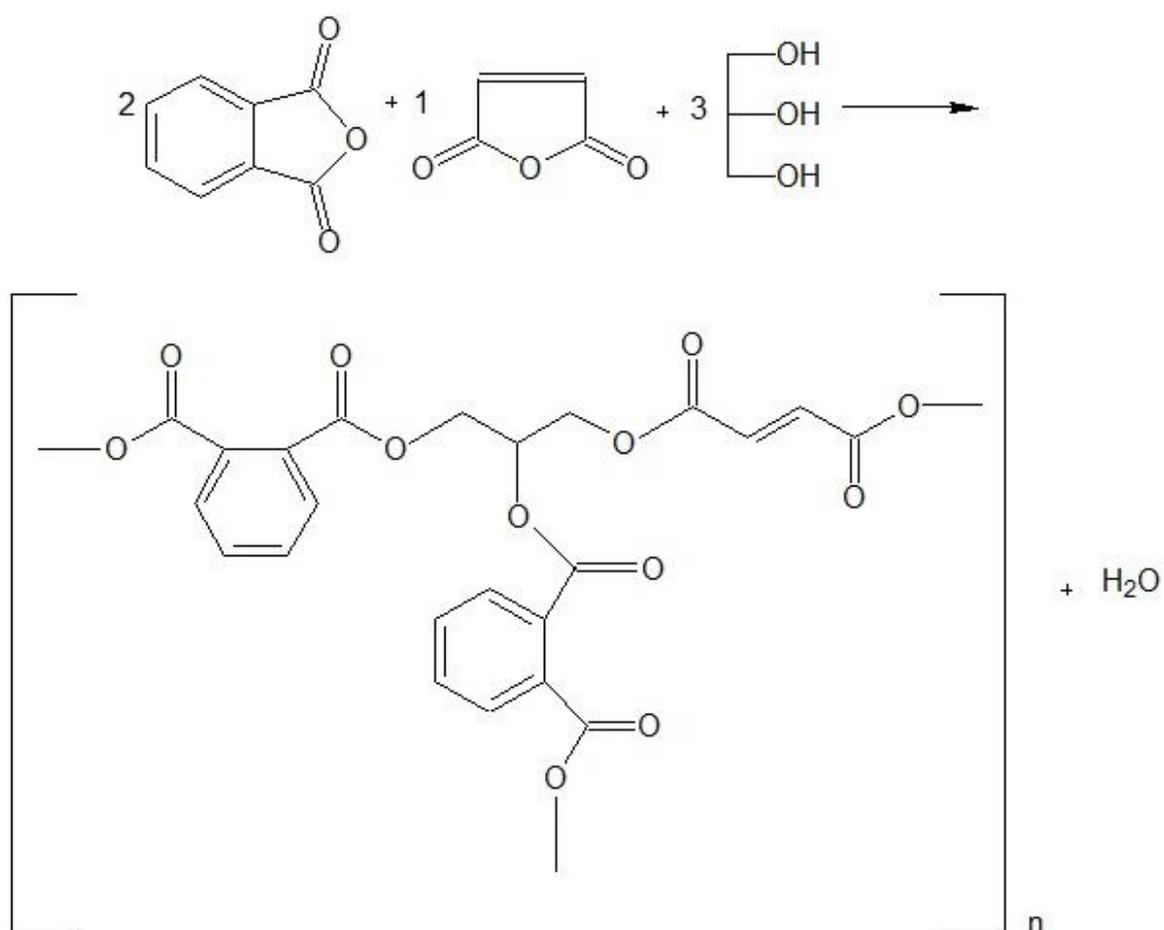
Índice de acidez foi determinado pela reação de neutralização ácido base para acompanhar a reação de esterificação, durante o processo da síntese, a cada hora. Primeiramente as amostras foram diluídas em uma mistura de éter/acetonitrila (2:1) previamente neutralizada e, posteriormente, tituladas com uma solução de hidróxido

de potássio (KOH) de concentração conhecida, utilizando como indicador a fenolftaleína. O índice de acidez foi calculado através da equação:

$$\text{Índice de acidez} \left(\frac{\text{mgKOH}}{\text{g}} \right) = \frac{V.M.56,1}{m} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde V é o volume de hidróxido de potássio gasto na titulação, M a molaridade do titulante, m a massa da amostra e $56,1$ a massa molar do KOH. O resultado é expresso em miligramas de KOH necessários para neutralizar um grama de amostra.

Figura 10- Esquema da proposta de síntese do poliéster sem colofônia.



4.6. CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS

4.6.1. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As análises por FTIR foram conduzidas pelo Professor Doutor Fauze Jacó Anaissi, no Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (LQSN-IQ/USP). As resinas poliésteres com e sem modificação e a colofônia foram analisadas no espectrofotômetro FT-IR Alpha da Bruker, no modo de aquisição Eco-ATR, equipado com cristal ATR em ZnSe de alta capacidade para análise de pós, sólidos, pastas e líquidos. Foram realizadas 32 varreduras com resolução de 2 cm⁻¹.

4.6.2. Espectroscopia Raman

Os poliésteres sintetizados foram caracterizados em um espectroscópio Raman, PRO 875, localizado no Centro de Ciências Moleculares e Nanotecnologia (CCMN), da Universidade Estadual do Centro-Oeste (UNICENTRO), *campus* CEDETEG. As condições foram de 10 segundos e potência do laser de 200 mW. Os anidridos maleico e ftálico utilizados na síntese também foram caracterizados pela mesma técnica.

4.6.3. Análise Termogravimétrica

As análises Termogravimétricas foram conduzidas por Ricardo Alexandre Alves de Couto, no Laboratório de Sólidos Lamelares do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ/USP). O estudo termogravimétrico das resinas poliésteres com e sem modificação e a colofônia foram realizadas em um analisador térmico da Netzsch, no modo Termogravimetria – Calorimetria Exploratória Diferencial Simultâneas (STA/TG-DSC) com analisador de gases emanados (EGA/MS). Faixa de temperatura ambiente até 1000 °C, rampa de 10 °C min⁻¹, fluxo de ar comprimido de 200 mL min⁻¹.

4.7. EMULSIFICAÇÃO POR INVERSÃO DE FASE

O polímero sintetizado com colofônia foi adicionado a um béquer e submetido ao controle de agitação e temperatura, o emulsificante utilizado foi aniônico, o lauril sulfato de sódio (SDS). O poliéster foi aquecido à $85\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob agitação mecânica de aproximadamente 550 rpm, durante 15 minutos. O emulsificante foi adicionado lentamente, sendo aplicado nas proporções de 7% e 10% (m/m). Após a adição, a temperatura e a agitação foram novamente elevadas à $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 1000 rpm, respectivamente. A mistura ficou em agitação por 30 minutos, após esse período a água destilada, previamente aquecida à $85\text{ }^{\circ}\text{C}$, foi adicionada lentamente gota a gota, totalizando aproximadamente 30% (m/m) de água na emulsão. A adição foi cessada ao atingir o ponto em que uma gota de água fosse instantaneamente solubilizada na emulsão. A agitação foi aumentada gradativamente conforme necessário. Após a inversão de fase, o aquecimento foi desligado e o sistema foi mantido, por 30 minutos, sob agitação de 700 rpm.

4.8. CARACTERIZAÇÃO DAS EMULSÕES

4.8.1. pH

Segundo Cardoso (2016) e Hartmamm (2011), o estudo desse parâmetro é justificado pela influência da concentração dos íons H^+ em solução na estabilidade de emulsões. As medidas foram realizadas após a ambientação das amostras à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando pHmetro METROHM modelo 827, calibrado previamente com soluções tampão pH 4 e pH 7.

4.8.2. Estabilidade Natural

As emulsões foram acondicionadas em tubos de ensaio de 25,0 mL, com diâmetro de 1,2 cm e altura de 14,0 cm. A separação de fase foi medida semanalmente em milímetros, por um período de 2 meses.

4.9. DISPERSÃO DE PIGMENTO INORGÂNICO SINTÉTICO (PIS) NA EMULSÃO POLIÉSTER MODIFICADA COM COLOFÔNIA.

Dentre as funções de um polímero em tinta está a aglomeração das partículas de pigmentos. Desse modo, após a dispersão, com o teor adequado de pigmento, deve-se obter uma película homogênea, aderente ao substrato e com total recobrimento da superfície.

Pigmentos, diferentemente de corantes, são insolúveis no meio em que estão sendo utilizados. Eles podem ser orgânicos, apresentado na forma de pequenos cristais e com alta energia superficial de modo que formem aglomerados ou agregados, e inorgânicos. (FAZENDA, 2009)

Para a avaliação do potencial de aglomeração de pigmentos foi utilizado um pigmento inorgânico de óxido de zinco sintetizado no LabMat. (PRIMO,2018) O dispersante utilizado foi NaOH (1,0 M), essa solução foi gotejada no pigmento até atingir o pH entre 8 e 10. Posteriormente, pigmento e resina foram misturados em uma proporção de 10% (m/m). A mistura foi mantida sob agitação em agitador de tubos tipo vórtex, até atingir a homogeneidade.

Para simulação de pinturas imobiliárias, foram confeccionados moldes de gesso com diâmetro de 3,3 cm e 5,0 cm e espessura de 2,0 cm. Os moldes foram pintados com as emulsões e com tintas comerciais (acrílicas e poliéster) preparadas após as dispersões.

4.10. INFLUÊNCIA DAS RESINAS NOS PARÂMETROS COLORIMÉTRICOS (CIE L*A*B) DOS PIGMENTOS.

Para as análises de colorimetria (CIE L*a*b) foram realizadas a dispersão do pigmento verde de óxido de zinco na emulsão poliéster modificada com colofônia e em duas tintas comerciais, uma incolor e outra branca. Após a dispersão foram pintados corpos de provas de gesso e as análises realizadas no equipamento Ocean Optics, USB-2000, com lâmpada de tungstênio. Também foi realizada uma análise no pigmento puro na forma de pó.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS

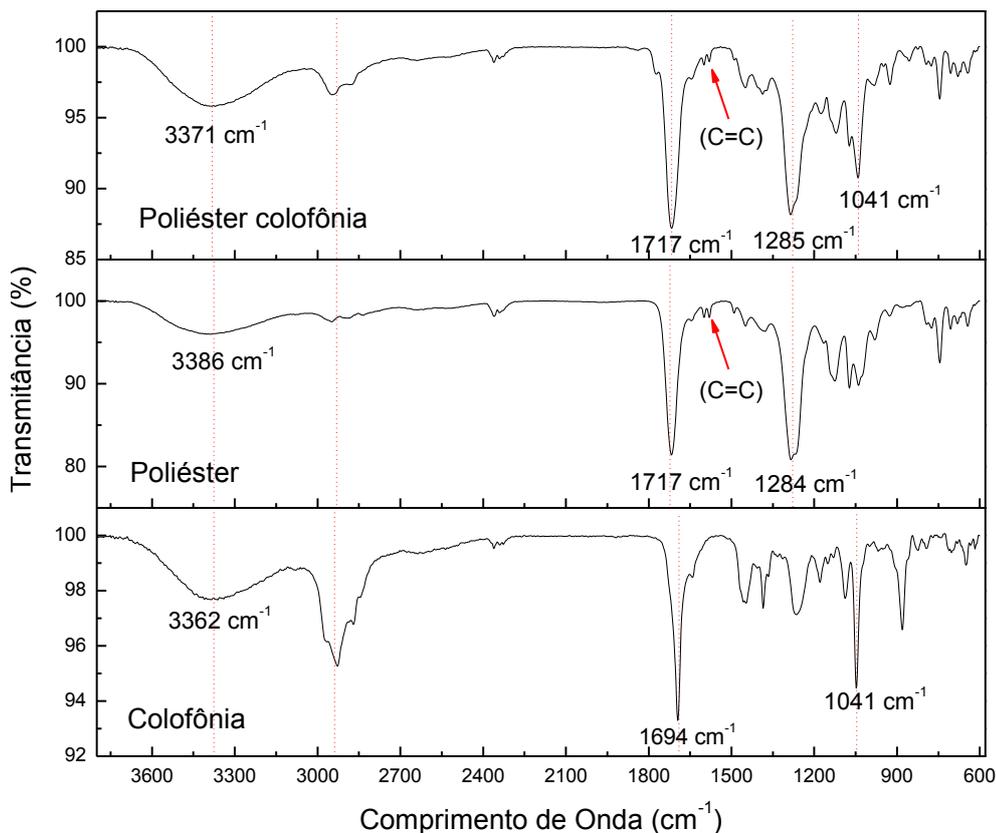
5.1.1. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica FTIR foi utilizada para verificação dos grupos funcionais da colofônia e dos poliésteres obtidos pelas reações de esterificação. No espectro de infravermelho da colofônia (Figura 11), pode-se observar uma banda em 1694 cm^{-1} , característica de estiramento de ligação (C=O) de ácidos carboxílicos. (SIFONTES et al., 2014) Este valor de comprimento de onda é baixo comparados aos valores verificados na literatura, cujos estiramentos de ácidos carboxílicos são encontrados em aproximadamente 1720 cm^{-1} . A banda larga encontra-se em 3362 cm^{-1} e refere-se ao alongamento de ligação (O-H), característico do grupo funcional -COOH. Dessa forma, a composição da colofônia por ácidos carboxílicos pode ser verificada. (LIU et al., 2016; DASGUPTA et al., 2017; RAJASEKAR, VENKATESAN, 2013)

Os espectros vibracionais dos poliésteres com e sem colofônia são apresentados na Figura 11. Nos espectros dos dois poliésteres pode-se observar uma banda em 1717 cm^{-1} relacionada a carbonila α,β insaturada (C=O) da ligação éster. (DASGUPTA et al., 2017; ARRIETA et al., 2016) Destaca-se que, em comparação com o espectro da colofônia, houve um deslocamento dessa banda para um número de onda maior, indicando a transformação de ácido em éster. Em 1284 cm^{-1} encontra-se uma banda referente ao estiramento de ligação C-O, também característico de ésteres, evidenciando o sucesso na síntese dos polímeros. (KIJCHAVENGKUL et al., 2008)

Contudo, em 3371 e 3386 cm^{-1} , tem-se a presença de picos de estiramento de ligação O-H de ácidos carboxílicos, ou de grupos álcoois presentes na glicerina, que não reagiram ou de água residual. (ARRIETA et al., 2016) Dessa forma, embora os polímeros formados tenham uma boa viscosidade e índices de acidez adequados para uma resina aplicada em tinta, pode-se afirmar que a reação de esterificação foi interrompida e a formação de alguns grupos funcionais de éster não foram concluídos.

Figura 11 - Espectros FTIR da colofônia e dos poliésteres com e sem colofônia.



Nos espectros dos poliésteres, pode-se observar também, em torno de 1760 e 1810 cm⁻¹, a ausência de bandas referentes às carbonilas (C=O) de anidridos. Desse modo, todas as carbonilas presente nos monômeros anidridos reagiram.

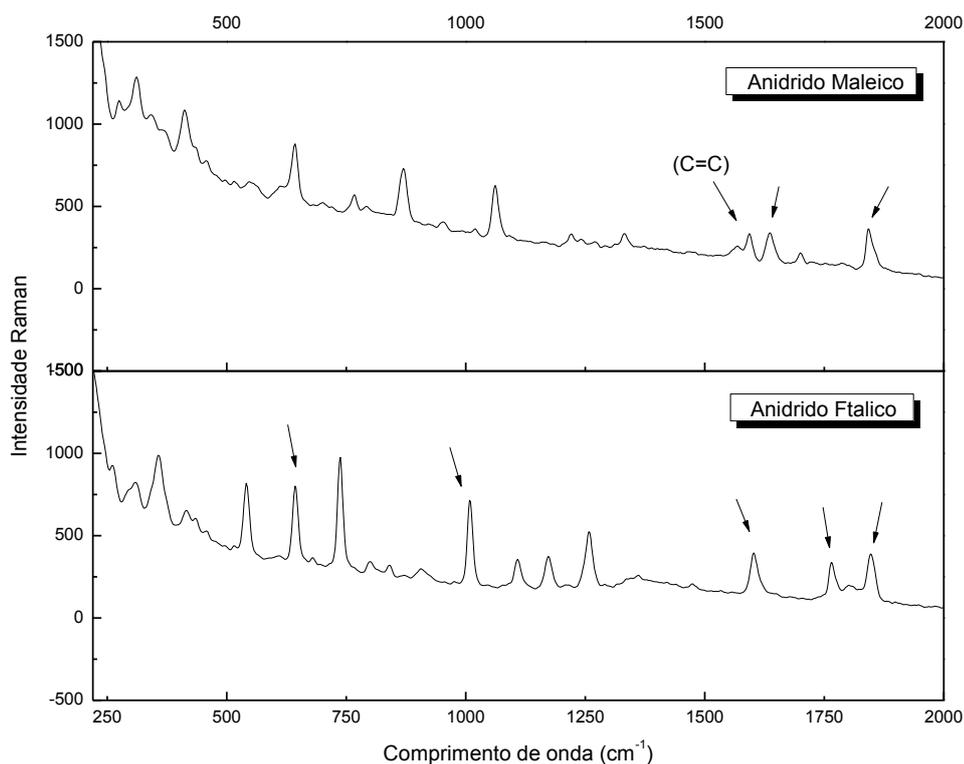
Nos espectros dos poliésteres, também são encontrados dupletos em 1599 e 1580 cm⁻¹, característico de ligação (C=C) de aromático. Este fato indica a inserção do anidrido ftálico na cadeia polimérica, já que estes picos não estão presentes no espectro da colofônia. Outra banda em 1041 cm⁻¹ e pertencem aos estiramentos das ligações C-O e C-C. Comparando os espectros dos poliésteres, com e sem colofônia, observa-se apenas algumas diferenças entre 1100 e 600 cm⁻¹, estas bandas diferem nos estiramentos das ligações C-C da cadeia polimérica devido à complexidade da composição da colofônia.

5.1.2. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada para complementar a técnica de FTIR, verificando os grupos funcionais dos monômeros e dos poliésteres. A Figura 12

descreve o espectro Raman para os anidridos ftálico e maleico. As bandas observadas em 653, 1035, 1600 cm^{-1} no espectro do anidrido ftálico são correspondentes às vibrações de anéis aromáticos orto-dissubstituídos. (SOUZA et al., 2009)

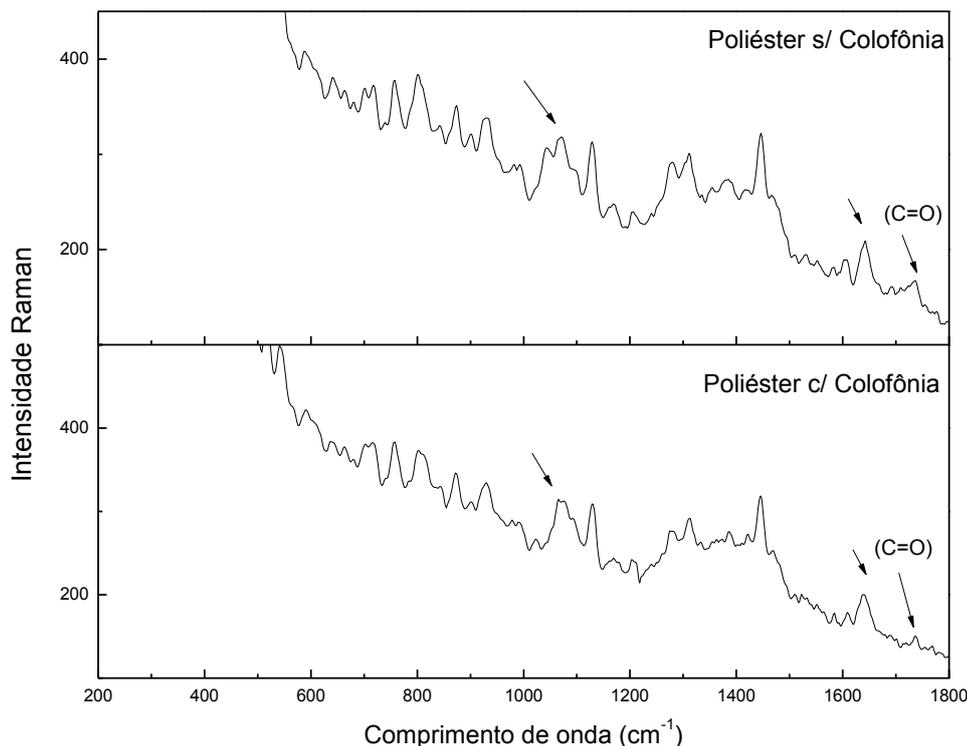
Figura 12 - Espectros Raman dos anidridos utilizados na síntese dos poliésteres.



Nos espectros dos anidridos, são encontradas bandas em 1650 e 1750 cm^{-1} , e em 1850 cm^{-1} referente ao estiramento de ligação (C=O). (ROCKS et al., 2004) Para o espectro do anidrido maleico tem uma banda em 1580 cm^{-1} , indicativo do estiramento de ligação C=C.

Os espectros Raman dos poliésteres sintetizados com e sem colofônia (Figura 13), pode-se observar bandas características de ligação (C=O) em 1732 cm^{-1} . No comprimento de onda em 1644 cm^{-1} são encontradas bandas relativas a ligação (C=C), semelhante a ligação encontrada no espectro do anidrido maleico. Também são observados os picos em 1035 e 1640 cm^{-1} , relativos ao anel aromático orto-dissubstituído proveniente da estrutura do anidrido ftálico. (COSTA et al., 2008)

Figura 13 - Espectros Raman dos poliésteres sintetizados com e sem colofônia.



A utilização da técnica para a caracterização da colofônia e da glicerina, foi testada, porém não foi possível identificar os picos devido à interferência e complexidade da composição da colofônia.

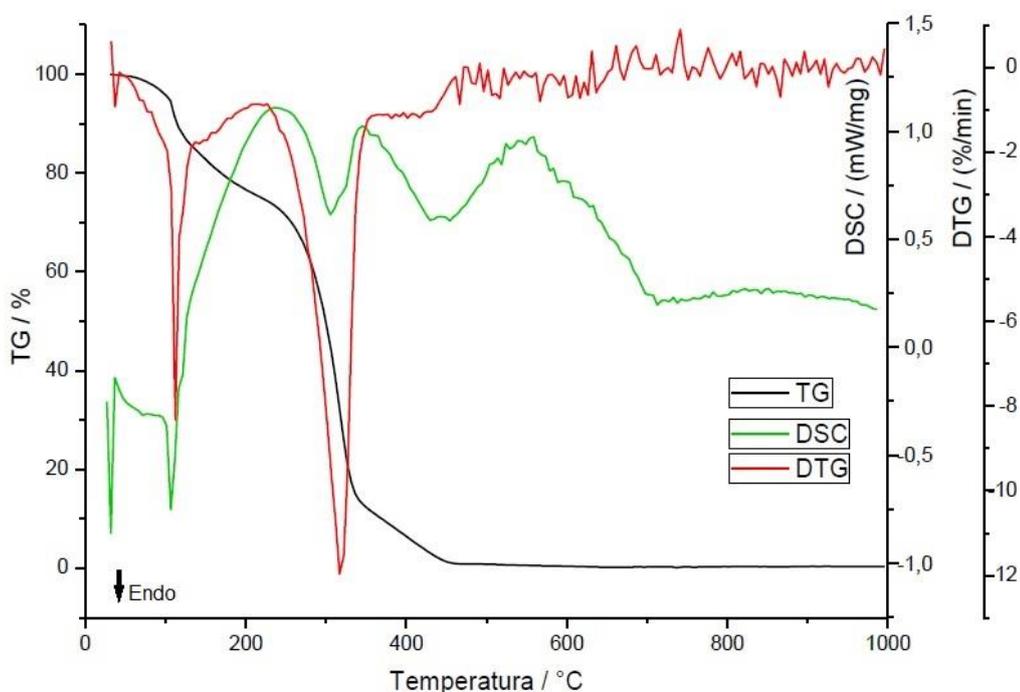
5.1.3. Análise Termogravimétrica

A termogravimetria (TG) é uma técnica de análise térmica empregada para verificar a variação de massa de uma amostra em função da temperatura e/ou tempo. Esta técnica é muito utilizada para caracterização de polímeros, pois possibilita conhecer qual a influência do aquecimento na estabilidade das substâncias. Dessa forma, estudou-se a degradação térmica da colofônia purificada e dos poliésteres com e sem modificação com colofônia. (CANEVAROLO, 2007)

A Figura 14 mostra as curvas de degradação térmica para a colofônia pura, extraída da resina de *Pinus*. Pela curva DTG é possível observar que a colofônia apresenta quatro etapas de decomposição térmica. A primeira etapa ocorre em 25°C, a perda de massa foi de menos de 0,5% referente a solvente orgânico presente na amostra, pelo pico na curva DSC à 25 °C, pode-se atribuir que o evento é endotérmico.

A segunda etapa ocorreu entre 25 °C e 150 °C, caracterizada como endotérmica pelo pico em 120 °C na DSC, a perda de massa foi de 18,0 % e é referente à saída de água da amostra. O terceiro evento iniciou-se em 150 °C estendendo-se até 350 °C, o percentual de decomposição foi de 70,0% e é caracterizado como uma etapa endotérmica, conforme indica o pico em 320 °C na curva DSC. Ao final, um último evento ocorreu entre 350 °C e 450 °C, envolvendo decomposição de 12,0 % de material orgânica. Em 435 °C atribui-se que a etapa é endotérmica.

Figura 14 - Curvas de decomposição térmica da colofônia.



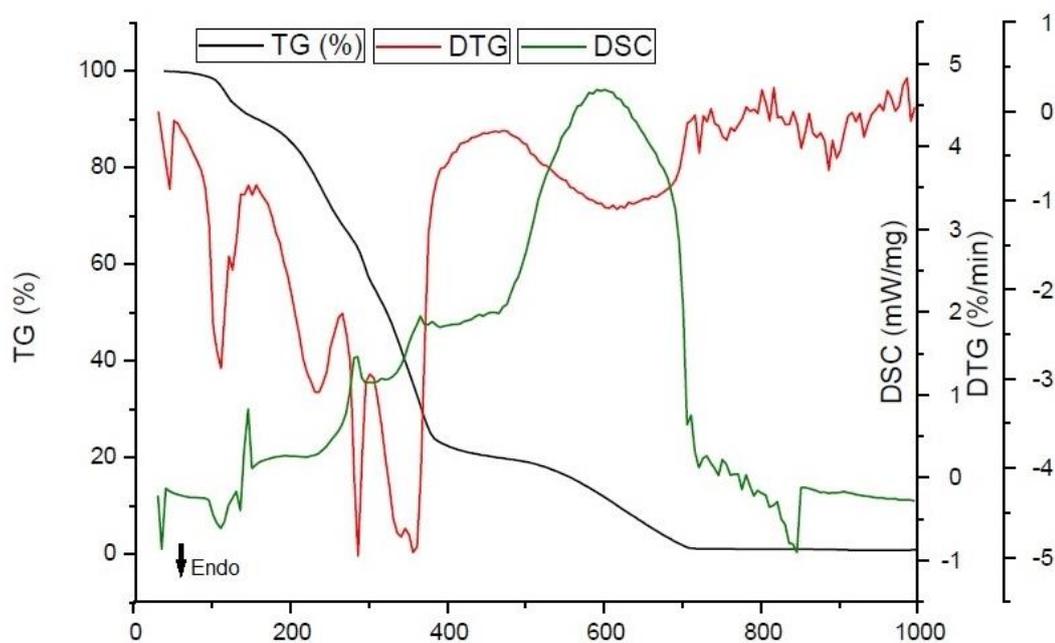
Analisando as curvas TG/DTG (Figura 15) do poliéster sintetizado sem a adição de colofônia, é possível verificar que há seis eventos de perda de massa. O primeiro ocorre entre 25 °C e 45 °C, e é característico de etapa endotérmica devido ao pico em 30 °C na curva DSC, o evento envolveu menos de 0,5% de variação de massa, que pode ser atribuído a perda de solvente orgânico da amostra.

A partir de 45 °C iniciou-se o segundo evento, na curva DTG (à 110 °C) pode-se observar um pico endotérmico característico de fusão do material, onde houve cerca de 10,0% de variação de massa atribuída ao desprendimento de água da amostra.

Entre 150-240 °C ocorreu o terceiro evento, característico de etapa endotérmica (pico em 220 °C na DSC) com um percentual de decomposição de 24% em massa. O quarto evento ocorreu entre 240 °C e 310 °C, com variação de massa de 11,0% e, pelo pico em 286 °C localizado na curva DSC, pode-se concluir que a etapa é exotérmica e houve a cristalização da amostra.

O quinto evento ocorreu entre 310 °C e 400 °C e é característico de etapa exotérmica (pico em 370 °C na DSC), o percentual de decomposição foi de 31,0%. O último evento iniciou-se em 425 °C estendendo-se até 718 °C, cerca de 24,0 % do material foi decomposto. A curva DSC indica que esta etapa é exotérmica envolvendo a maior variação de energia, em comparação com as anteriores.

Figura 15 - Curvas de decomposição térmica do poliéster sem colofônia.



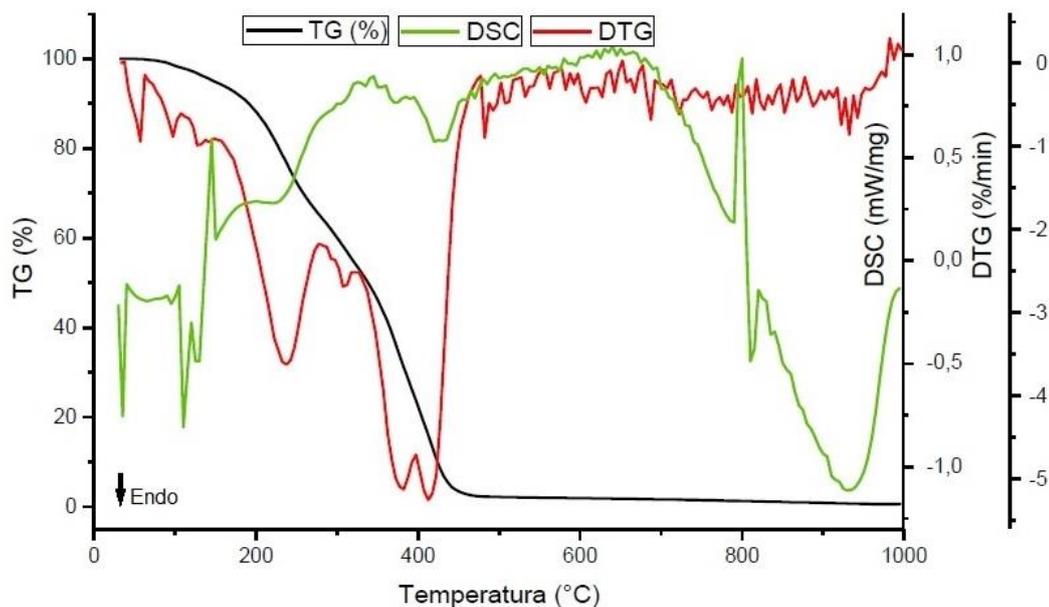
A Figura 16 mostra as curvas térmicas para o poliéster modificado com colofônia. Nota-se que houve uma etapa de decomposição térmica a menos que o polímero sem modificação, ou seja, a decomposição ocorreu em apenas cinco etapas.

A partir de 25°C ocorreu o primeiro evento, onde aproximadamente 5% da amostra foi decomposta. O pico presente em 25 °C na curva DSC, e é decorrente da etapa endotérmica. Acima de 50 °C ocorreu o segundo evento, com 16% de perda de água, é característico de etapa endotérmica como mostra o pico à 100 °C na DSC.

O terceiro evento está relacionado a decomposição de 22% de matéria orgânica, o pico em 130 °C na curva DSC condiz com uma etapa endotérmica. Acima de 280 °C iniciou-se o quarto evento, onde 6% de massa foi decomposta. O evento está relacionado na curva DSC (em 305 °C) com um pico endotérmico.

A partir de 307 °C iniciou-se o último evento, onde cerca de 44% de material foi decomposto. Na curva DSC (em 435 °C) encontra-se um pico endotérmico, conforme Mothé e Azevedo, (2009) ele se refere à cristalização da amostra. Após a total decomposição do polímero pode-se localizar na curva DSC em 925 °C, um pico endotérmico que não é encontrado no poliéster sem modificação. Este pico não é referente à variação de energia de um material formado na última etapa de decomposição em massa.

Figura 16 - Curvas de decomposição térmica do poliéster com colofônia.



A partir dos dados de decomposição térmica, foi possível constatar que a adição de colofônia à síntese do poliéster modificou o comportamento térmico do polímero, pois eles não exibiram curvas termogravimétricas iguais. 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. Apesar dos polímeros apresentarem termogramas distintos, ambos mostraram uma boa estabilidade, resultados inferiores foram encontrados por

Ferreira et al. (2017), que avaliaram o comportamento termogravimétrico (TG / DTG) de compósitos de matriz de poliéster reforçados com fibras de eucalipto, para todos os poliésteres a taxa de degradação máxima foi entre 365 e 369°C.

Dessa forma, conclui-se que a utilização da colofônia melhorou a estabilidade térmica do revestimento até a temperatura de 375 °C. Um resultado similar foi verificado por Liu et. al. (2016), 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. Entretanto, após a temperatura de 380 °C, o polímero sem a modificação é mais estável, pois se degradou totalmente até 700 °C. Já o poliéster modificado foi decomposto em 450 °C, comportamento térmico foi similar ao encontrado por Nosal et al. (2016), no estudo da modificação de resina alquídica (ou seja, um poliéster modificado com ácidos graxos) utilizando óleo de *Camelina saliva* como matéria prima, cuja degradação térmica total ocorreu em 497°C.

Desse modo, pode-se constatar que com a inserção da colofônia na síntese do poliéster, houve uma melhora na estabilidade térmica do revestimento até a temperatura de 375 °C. Entretanto, em temperatura superior a este ponto, a estabilidade da resina polimérica sem a colofônia foi maior. Este fato é observado pela curva DTG na qual o poliéster sem modificação apresentou um evento a mais, localizado em 600°C.

5.2. CARACTERIZAÇÕES DAS EMULSÕES

Fatores como velocidade da adição de água, tipo e proporção de emulsificante são fatores que podem influenciar na qualidade da emulsão preparada pelo processo da inversão de fase. Conforme Harkal et. al. (2011), os trabalhos procuram utilizar quantidades mínimas de surfactantes, buscando as melhores condições para cada tipo de resina. Portanto, a proposta nesse trabalho é preparar uma emulsão poliéster utilizando como surfactante aniônico o lauril sulfato de sódio em concentração de 7,0% e 10,0% (m/m).

O controle de pH das emulsões com o pigmento de óxido de zinco está sumarizado na Tabela 1. Cardoso et. al. (2016) afirma que se deve equilibrar a suspensão com o pigmento sem que esta alcance um valor de pH superior a 5,5.

Desse modo, os valores encontrados para as tintas estão de acordo com o recomendado.

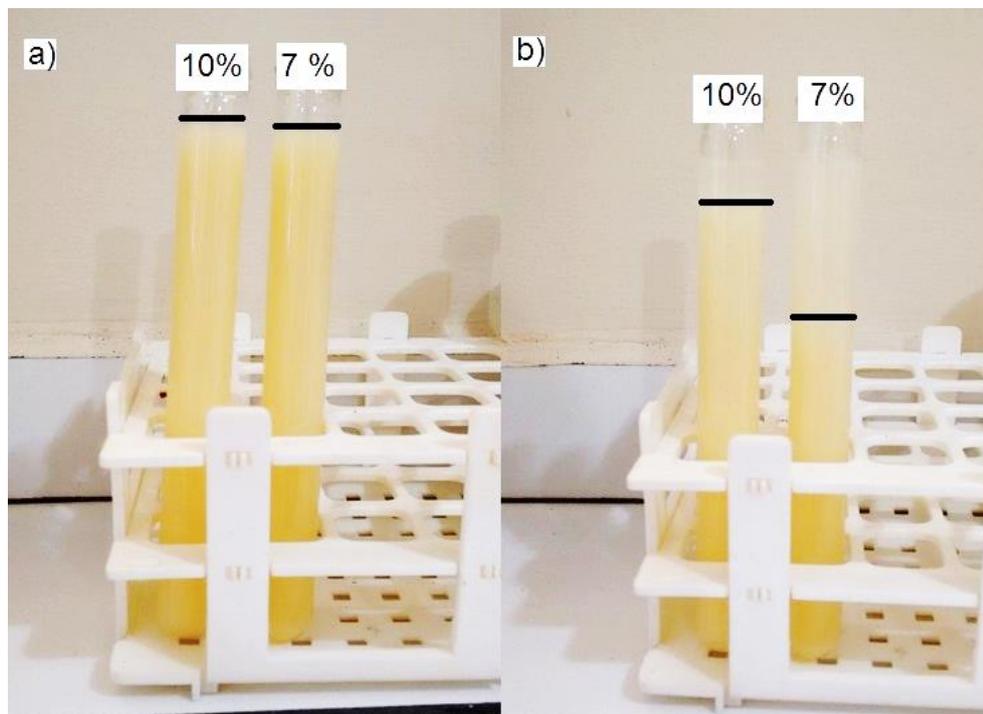
Tabela 1 - Avaliação da estabilidade natural e pH das emulsões.

Amostra	pH	Acompanhamento Semanal da Estabilidade Natural (mm)								
		1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a	6 ^a	7 ^a	8 ^a	9 ^a
Emulsão 10% (m/m) surfactante	5,5	1,0	2,0	4,0	5,0	7,0	8,0	9,0	9,0	9,0
Emulsão 7% (m/m) surfactante	5,1	5,0	6,0	8,0	9,0	11,0	13,0	15,0	16,0	17,0

Na Tabela 1 são apresentados os valores do acompanhamento semanal da estabilidade natural, porém, as emulsões foram avaliadas sem a adição de pigmento. Pode-se verificar, desde a primeira semana, que a estabilidade é maior no experimento com a concentração de 10% de emulsificante. Para a concentração de 7% a estabilização não foi satisfatória, pois desde o início a resina decantou com maior facilidade.

A Figura 17 mostra as emulsões inicialmente desenvolvidas e após 2 meses do preparo. Nota-se que em ambas houve a separação de fases, onde ocorreu o fenômeno de sedimentação, ilustrado na figura 3 deste trabalho, entretanto na amostra com percentual de 10%, a fase aquosa corresponde a uma pequena altura no tubo de ensaio.

Figura 17 - Avaliação da estabilidade natural das emulsões: a) inicialmente preparadas; b) 2 meses após o preparo.



Na emulsão com 7,0% de emulsificante a altura da fase aquosa é muito maior. Dessa forma, houve uma maior perda das características da emulsão original na amostra utilizando menor quantidade de surfactante. Este resultado está de acordo com o trabalho realizado por Hartmann (2011), que estudou o preparo de emulsões com resina poliéster modificada com óleo vegetal e mineral, onde verificou as condições de emulsão adequadas, concluindo que se deve utilizar no mínimo 10% de surfactante para se obter uma boa estabilidade, menor tamanho de partícula e polidispersidade. Conforme cita El-Ghaffar et. al. (2016), o aumento da concentração de emulsificantes aumenta também o número de micelas, o que acarreta na ampliação da área superficial causando maior resistência ao escoamento das partículas, estabilizando melhor o sistema.

5.3. ASPECTO DA TINTA

Na Tabela 2 estão os apresentados os resultados referentes aos índices de acidez (I.A.) das resinas. Os índices de acidez foram medidos durante a síntese dos materiais e estão adequados para uma resina poliéster líquida aplicada em revestimentos imobiliários. Segundo Camargo (2002), o I.A. está relacionado com as

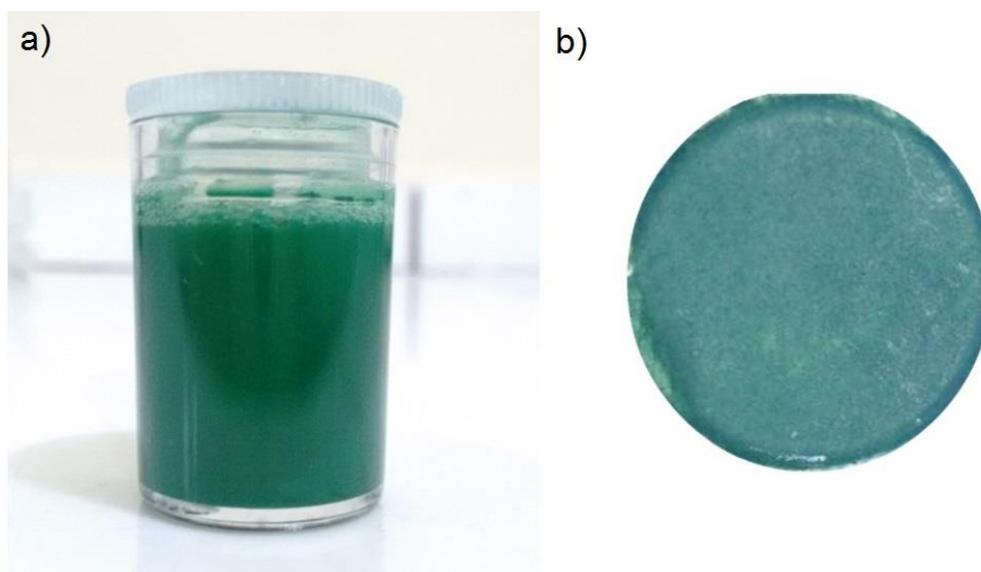
condições de síntese e composição da mistura reacional, pois ele expressa o conteúdo ácido do polímero.

Tabela 2 - Resultados dos índices de acidez.

Amostra	Índice de acidez (mg KOH/ g de sólidos)
Poliéster sem modificação	2,36
Poliéster modificado com colofônia	2,65

A Figura 18 mostra o pigmento sintético disperso na emulsão modificada com colofônia, e a placa de gesso pintada com essa tinta. Pode-se perceber que o pigmento apresentou uma dispersão adequada na resina e essa mistura proporcionou um recobrimento homogêneo da superfície do substrato pintado, tendo características adequadas para aplicação como revestimentos.

Figura 18 - Dispersão do pigmento: a) pigmento disperso na emulsão; b) placa de gesso pintada com a emulsão.



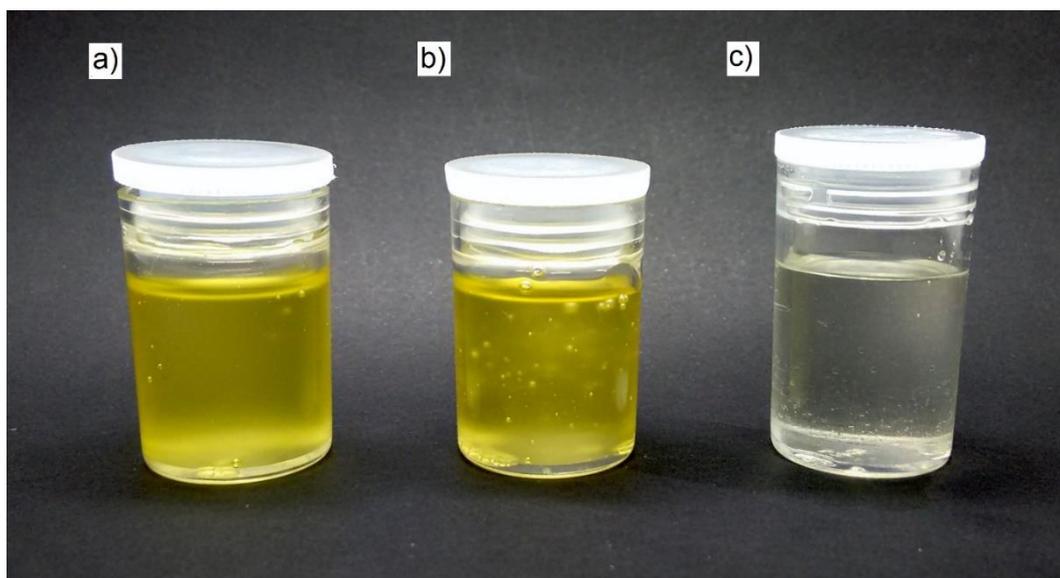
5.4. INFLUÊNCIA DAS RESINAS NOS PARÂMETROS COLORIMÉTRICOS (CIE L*A*B) DOS PIGMENTOS

A colorimetria é a técnica que estuda as cores e as caracteriza através de números. A Comissão Internacional d'Éclairage (CIE) definiu como referência os

espaços de cores definidos por coordenadas de cromaticidade que mapeiam a cor de um determinado material em relação à sua tonalidade e saturação. As coordenadas são quantificadas em um espaço de cores L^* , a^* , b^* , onde: L^* é a indicação de preto (0) ao branco (100), a^* é referente a tonalidade do verde ($-a^*$) para o vermelho ($+a^*$) e o b^* indica a tonalidade na direção do azul ($-b^*$) para o amarelo ($+b^*$).

Na Figura 19, pode-se observar que o poliéster modificado com colofônia apresenta coloração amarela. Como essa tonalidade pode alterar a cor dos pigmentos, foi realizado um estudo para avaliação da influência da resina nas coordenadas colorimétricas do pigmento. Portanto, fez-se a dispersão do pigmento de óxido de zinco no poliéster modificado com colofônia e em duas diferentes tintas comerciais, uma incolor (poliéster) e uma branca (acrílica), para comparação nos valores de $L^*a^*b^*$.

Figura 19 - a) Poliésteres com colofônia catalisado com ácido; b) poliéster com colofônia catalisado com base; c) poliéster sem colofônia catalisado com base.



Os resultados observados por meio das coordenadas colorimétricas estão apresentados na Tabela 3. Embora todas as amostras tenham obtido valores de $L^*a^*b^*$ condizentes com a coloração verde, nota-se que nenhuma das tintas apresentou as mesmas coordenadas colorimétricas que o pigmento puro, até mesmo para a tinta incolor. Nota-se também diferentes valores entre as tintas, ou seja, cada tinta verde preparada obteve coordenadas colorimétricas diferentes de $L^*a^*b^*$.

Tabela 3 - Comparação dos parâmetros colorimétricos para pigmento em diferentes resinas.

Amostras	L*	a*	b*	ΔE
Pigmento verde de óxido de zinco na forma de pó	57,8	-29,6	1,30	–
Pigmento em tinta comercial branca	61,1	-17,1	-2,2	13,39
Pigmento em tinta comercial incolor	22,7	-21,6	-1,8	62,15
Pigmento em Poliéster/colofônia	33,0	-17,3	-2,5	53,19

Curiosamente, ao analisar o comportamento do pigmento nas tintas, pode-se notar que há uma diminuição na tonalidade verde do pigmento após as dispersões, o mais interessante é que o menor valor de b* é do poliéster com colofônia, assim como apresenta maior valor L* em relação a tinta incolor comercial, ou seja maior luminosidade.

Entretanto, devido à coloração amarelada da resina poliéster, esperava-se que o valor de b* fosse maior, ou seja, a tonalidade da mistura pigmento/poliéster fosse mais amarelada dentre as resinas estudadas. Contudo, pigmento puro na forma de pó tem parâmetro b* positivo, tonalidade amarela e, após a dispersão, esse valor tornou-se negativo, tendendo ao azul. Dessa forma, pode-se concluir que a coloração amarelada do poliéster sintetizado com colofônia não corroborou para o aumento do parâmetro b*.

O ΔE indica a diferença total nas coordenadas de cor entre as amostras e o padrão que, no caso, são as tintas e o pigmento puro, respectivamente. Essa variação sempre tem valor numérico positivo e é medido pela equação abaixo:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \text{ Equação 2}$$

Onde ΔL* é a diferença de luminosidade entre o mais claro e o mais escuro, Δa* é a diferença entre o mais vermelho e o mais verde, Δb* é a diferença entre o mais amarelo e o mais azul, e o ΔE é a diferença total das coordenadas colorimétricas entre a amostra e a referência.

Os valores de ΔE (tabela 3) apresentados pelas tintas encontram-se na faixa de percepção humana em relação ao pigmento puro. A tinta branca foi a que proporcionou das coordenadas colorimétricas mais próximas do pigmento puro, ou

seja, obteve um menor valor de ΔE . Já a tinta incolor foi a mais se distanciou da coloração do pigmento, exibindo um maior valor de ΔE .

6. CONCLUSÕES

Embora os espectros (FTIR e Raman) não forneçam informações detalhadas sobre a estrutura da resina, pode-se afirmar que os polímeros sintetizados são poliésteres. Dessa forma, o objetivo das sínteses foi atingido.

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

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. Acima desta temperatura, a decomposição do material modificado foi mais rápida em relação ao poliéster sem a colofônia.

As emulsões preparadas tiveram um aspecto satisfatório, entretanto, foi possível observar que o teor de emulsificante é determinante na estabilidade do sistema, cujo maior percentual apresentou maior estabilização. Sendo assim, a emulsão mais estável foi a que se utilizou 10% (m/m) de surfactante.

Com a dispersão do pigmento verde no poliéster modificado com colofônia e em outros dois polímeros comerciais pode-se afirmar que o tipo de resina influencia na coloração original do pigmento, até mesmo para resinas incolores. Conforme observado, a colofônia ofereceu ao poliéster uma coloração amarelada, entretanto após a dispersão do pigmento verde nesse material, as coordenadas colorimétricas obtidas não indicaram aumento do parâmetro b^* , sugerindo que o tom amarelo do poliéster, não contribui para o aumento tonalidade amarela do pigmento.

Dessa forma, atingiu-se o objetivo principal deste trabalho, ou seja, a obtenção de uma emulsão poliéster estável utilizando o método de inversão de fase com o intuito de substituir da etapa de solubilização em solvente orgânico. A colofônia foi aplicada durante a síntese do polímero para melhorar propriedades da resina e diminuir os custos do produto final, a tinta.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Acredita-se que trabalhos relacionados a investigação dos efeitos da adição de colofônia nas propriedades mecânicas do poliéster sejam relevantes. Embora a colofônia possa diminuir o custo da resina ela pode influenciar negativamente em alguns aspectos. Sendo assim, o melhor entendimento dos efeitos dessa modificação deve ser verificado para substituição de um poliéster convencional.

Outros monômeros poderiam ser testados para a síntese dos poliésteres, já que o produto final é influenciado pelos mesmos. Atualmente, há vários estudos relacionados a utilização de precursores diversificados para a síntese de resinas aplicáveis em tintas. No entanto, muitos álcoois e ácidos polifuncionais podem ser testados assim como o reaproveitamento de polímeros plásticos descartados no meio ambiente é outro fator relevante. Embora a utilização de politereftalato de etileno (PET) pós consumo seja bastante utilizado pela indústria de tintas, há vários plásticos, utilizados e descartados em grande quantidade, passíveis de reaproveitamento, como o policloreto de vinila (PVC) e o poliestireno (PS).

CURRÍCULO:

Artigo aceito em Periódico:

1-**CORREA, J. de S.**; SANTOS, R.R.; ANAISSI, F.J. Purification and characterization of colophony extracted of *Pinus elliottii* Engelm, var. *elliottii*. *Orbital: the Electronic Journal of Chemistry*, 2018.

Resumo apresentado em Evento Científico:

2-**CORREA, J. de S.**; SANTOS, R.R.; ANAISSI, F.J. Resinas Poliéster modificadas com colofônia base água emulsionadas por inversão de fase. In: XXXVI Encontro Nacional dos Estudantes de Química, 2018, Goiânia.

3-**CORREA, J. de S.**; SANTOS, R.R.; ANAISSI, F.J. Purification and characterization of colophony extracted of *Pinus elliottii* Engelm, var. *elliottii*. In: 7th Journey of the PostGraduate in Chemistry, 2017, Guarapuava.

4-SANTOS, R.R.; **CORREA, J. de S.**; ANAISSI, F.J. Synthesis of the sodium carboxylate salt from the salification reaction of the resin *Pinus elliottii* Engelm, var. *elliottii*. In: 7th Journey of the PostGraduate in Chemistry, 2017, Guarapuava.

5-PRIMO, J.O.; **CORREA, J. de S.**; PERON, D.C.; ANAISSI, F.J. Green power pigments (CoxZn1-xO) applied as near infrared (NIR) reflector.. In: 5th Nano Today Conference, 2017, Hawaii.

6- PRIMO, J.O.; PERON, D.C.; **CORREA, J. de S.**; ANAISSI, F.J. Pigmento verde (CoxZn1-xO) como reflector de infravermelho próximo (NIR). In: 15^o Congresso Internacional de Tintas, 2017, São Paulo.

7-SANTOS, R.R.; ANAISSI, F.J.; **CORREA, J. de S.** Preparação de Compósitos Resina/Argila. In: XXVI Encontro Anual de Iniciação Científica, 2017, Guarapuava.

8-SANTOS, R.R., **CORREA, J. de S.**; ANAISSI, F.J. Argila como fonte para gerar pigmentos de óxidos de ferro, 2017, São Paulo.

REFERENCIAS

ABESB – Associação Brasileira dos Resinadores do Brasil. Disponível em: <<http://www.aresb.com.br/portal/operacoes-de-resinagem/>> . Acesso em: 30/11/2017.

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.

ARENAS-CALDERON, E.; SADTLER, V.; MARCHAL, P. CHOPLIN, L.; DELFOSSE, F.; MAZE, M. Preparation of highly concentrated bitumen emulsions by catastrophic phase inversion: Follow-up of the emulsification process. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 458, p. 25-31, 2014.

ARRIETA, J.S.; RICHAUD, E.; FAYOLLE, B.; NIZEYIMANA, F. Thermal oxidation of vinyl ester and unsaturated polyester resins. *Polymer degradation and Stability*, v.129, p.142-155, 2016.

BATISTA, M.A.J. **Síntese de poliésteres e caracterização de revestimentos poliéster/melanina após degradação em intemperismo acelerado.** Lorena, 2004. 136p. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia Química de Lorena – Universidade de São Paulo.

BLANCO, M.; VILLAESCUSA, V. Use of NIR spectroscopy in the production of modified industrial resins. *Talanta*, v. 71, p. 1333-1338, 2007.

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.

CANEVAROLO JR, S.V. **Técnicas de caracterização de polímeros.** São Paulo: Artliber Ltda, 2007. 448p.

CARDOSO, F DE P.; ALVARENGA, R.C.S.S.; CARVALHO, A.F. DE; FONTES, M.P.F. Processos de produção e avaliação de requisitos de desempenho de tinta para a construção civil com pigmentos de solo. *Ambiente Construído*, v. 16, n. 4, p. 167-183, 2016.

CARUSO, F.; MARTINO, D.F.C.; SAVERWYNS, S.; BOS, M.V.; BURGIO, L.; STEFANO, C.D.; PESCHKE, G.; CAPONETTI, E. Micro-analytical identification of the components of varnishes from South Italian historical musical instruments by PLM, ESEM-EDX, micro FTIR, GC-MS and Py-GC-MS. *Microchemical Journal*, v.116, p.31-40, 2014.

CHARIN, M.R.; FARIAS, A.C.; TAVARES, F.W.; NELE, M. Investigation of the PIT emulsification mechanism by NIR and conductometry. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 506, p.566-575, 2016.

CI FLORESTAS. Pinus. Disponível em: <http://www.ciflorestas.com.br/texto.php?p=pinus>. Acesso em 20/07/2017.

COSTA, T. H. C.; FEITOR, M. C.; ALVES JUNIOR, C.; BEZERRA, C. M. Caracterização de filmes de poliéster modificados por plasma de O₂ a baixa pressão. *Revista Matéria*, v. 13, n.1, p.65-76, 2008.

DASGUPTA, Q.; MOVVA, S.; CHATTERJEE, K.; MADRASS, G. Controlled release from aspirin based linear biodegradable poly(anhydride esters) for anti-inflammatory activity. *International Journal of Pharmaceutics*, v.528, p.732-740, 2017.

EL-GHAFFAR, M.A.A.; SHERIF, M.H.; EL-HABAB, A.T. Novel high solid content nano siliconated poly (VeoVa-acrylate) terpolymer latex for high performance latex paints. *Chemical Engeneering Journal*, v. 301, p. 285-298. 2016.

FAZENDA, J. M. R. **Tintas: ciência e tecnologia**. 4. ed. São Paulo: Blucher; 2009. 1124p.

FERNANDEZ, P.; ANDRÉ, V.; RIEGER, J.; KUHNLE, A. Nano-emulsion formation by emulsion phase inversion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.251, p.53-58, 2004.

FERREIRA, M.V.F.; NEVES, A.C.C.; OLIVEIRA, C.G. DE, LOPES, F.P.D.; MARGEM, F.M.; VIEIRA, C.M.F.; MONTEIRO, S.N. Thermogravimetric characterization of polyester matrix composites reinforced with eucalyptus fibers. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 6, n. 4, p.396-400, 2017.

FLORESTA E TECNOLOGIA. *As plantações de pinus no Brasil*. <<http://www.tecnologiaefloresta.com.br/2017/05/19/as-plantacoes-de-pinus-no-brasil/>>. Acesso em: 21/02/2018.

HARKAL, U.D.; MUEHLBERG, A.J.; EDWARDS, P.A.; WEBSTER, D.C. Novel water-dispersible glycidyl carbamate (GC) resins and waterborne amine-cured coatings. *Journal of Coating Technology and Research*, v. 8, n. 6, p. 735-747, 2011.

HARTMAMM, D. **Resinas alquídicas base água emulsionadas por inversão de fase**. Porto Alegre, 2011. 90 p. Dissertação de Mestrado – Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 24

HONSE, S.O.; KASHEFI, K.; CHARIN, R.M.; TAVARES, F.W.; PINTO, J.C.; NELE, M. Emulsion phase inversion of model and crude oil systems detected by near-infrared spectroscopy and principal component analysis. *Colloids and Surfaces A*, v.538, p.565-573, 2018.

HUANG, Y.; WANG, L.; CHEN, X.; XIE, Q.; GAN, P.; WEI, X.; LIANG, J. LDH-derived Ni catalyst as an effective catalyst in colophony hydrogenation and process optimization using response surface methodology. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v.60, p.229-235, 2016.

KIJCHAVENGKUL, T.; AURAS, R.; RUBINO, M. Measuring gel content of aromatic polyesters using FTIR spectrophotometry and DSC. *Polymer Testing*, v.27, p.55-60, 2008.

LEYVA, M.; TACORONTE, J.E.; MARQUETTI, M.C.; SCULL, R.; TIOMNO, O.; MESA, A.; MONTADA, D. Utilización de aceites esenciales de pináceas endémicas como una alternativa en el control del *Aedes aegypti*. *Revista Cubana Med. Trop.*, v.61, n.3, p.239-243, 2009.

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.

MADEIRA TOTAL. Resina de pinus, opção rentável e pouco conhecida. <<http://www.madeiratotal.com.br/resina-de-pinus-opcao-rentavel-e-pouco-conhecida/>>. Acesso em: 21/02/2018.

MITIC, Z.S.; JOVANOVIĆ, B.; JOVANOVIĆ, S.C.; MIHAJILOV-KRSTEV, T.; STOJANOVIĆ-RADIĆ, Z.; CVETKOVIĆ, V.J.; MITROVIĆ, T.L.; MARIN, P.D.; ZLATKOVIĆ, B.K.; STOJANOVIĆ, G.S. Comparative study of the essential oils of four *Pinus* species: chemical composition, antimicrobial and insect larvicidal activity. *Industrial Crops e Products*, v.111, p.55-62, 2018.

MOTHÉ, C.G.; AZEVEDO, A.D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: Artliber, 2009. p.127-133.

OLIVEIRA, A.C. **Tintas imobiliárias de qualidade – Livro de rótulos da Abrafati**. 3. ed. São Paulo: Blucher, 2009. 772p.

PERAZZO, A.; PREZIOSI, V.; GUIDO, S. Phase inversion emulsification: Current understanding and applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, v.222, p.581-599, 2015.

PIERLOT, C.; ONTIVEROS, J.F.; ROYER, M.; CATTÉ, M.; SALAGER, J.L. Emulsification of viscous alkyd resin by catastrophic phase inversion with nonionic surfactant. *Colloids and Surfaces A*, v. 536, p.113-124, 2018.

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.

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.

PRIMO, J. de O. Pigmentos verdes (CoxZn1-xO): Preparação, Caracterização e Propriedade Refletiva de Radiação NIR. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química Aplicada, Guarapuava, 2018.

RAJASEKAR, S.; VENKATESAN, D. Synthesis and characterization of poly(amideimide)s from 4-(*p*-carboxyphenoxy) phthalic anhydride and 4-(*p*-carboxybenzoyl) phthalic anhydride. *Polymer*, v.54, p.5626-5633, 2013.

ROCKS, J.; RINTOUL, L.; VOHWINKEL, F.; GEORGE, G. The kinetics and mechanism of cure of an amino-glycidyl epoxy resin by a co-anhydride as studied by FT-Raman spectroscopy. *Polymer*, v. 45, p. 6799-6811, 2004.

RODRIGUÊS-CORREA, K.C.S.; HALMENSCHLAGER, G.; SCHWAMBACH, J.; COSTA, F.; MEZZOMO-TREVISAN, E.; FETT-NETO, A.G. Dual allelopathic effects of subtropical slash pine (*Pinus elliottii* Engelm.) needles: Leads for using a large biomass reservoir. *Industrial Crops and Products*, v.108, p.113-120, 2017.

ROSA, M.J.S. Caracterização de amostras de resina por GC-MS, RMN e análise quimiométrica – composição e origem. Coimbra, 2014. 85p. Dissertação de Mestrado – Universidade de Coimbra.

SAMPAIO, B.L.; EDRADA-EBEL, R.; COSTA, F.B. Effect of the environment on the secondary metabolic profile of *Tithonia diversifolia*: a model for environmental metabolomics of plants. *Scientific Reports*, v.6, 2016

SCALARONE, D.; LAZZARI, M.; CHIANTORE, O. Ageing behaviour and pyrolytic characterization of diterpenic resins used as art materials: colophony and venice turpentine. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.64, p.345-361, 2002.

SIFONTES, A.B.; GUTIERREZ, B.; MÓNACO, A.; YANEZ, A.; DÍAZ, Y.; MÉNDEZ, F.J.; LLOVERA, L.; CAÑIZALES, E.; BRITO, J.L. Preparation of functionalized porous nano- γ - Al_2O_3 powders employing colophony extract. *Biotechnology Reports*, v.4, p.19-21, 2014.

SOUZA, M.L.de; CORIO, P; TEMPERINI, M.L.A. Aplicação de espectroscopias raman e infravermelho na identificação e quantificação de plastificantes em filmes comerciais de PVC esticável. *Química Nova*, v. 32, n. 6, p. 1452-1456, 2009.

TADROS, T. F. **Colloids in cosmetics and Personal Care**. Germany: WILEYVCH, v.4, 2008. 337p. *apud* 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.

TIRAT, S; DEGANO, I.; ECHARD, J.P.; LATTUATI-DERIEUX, A.; LLUVERAS-TENORIO, A.; MARIE, A.; SERFATY, S.; HUEROU, J.Y.L. Historical linseed oil/colophony varnishes formulations: Study of their molecular composition with micro-chemical chromatographic techniques. *Microchemical Journal*, v.126, p. 200-213. 2016.

TIRAT, S; ECHARD, J.P.; LATTUATI-DERIEUX, A.; HUEROU, J.Y.L.; SERFATY, S. Reconstructing historical recipes of linseed oil/colophony varnishes: Influence of

preparation processes on application properties. *Journal of Cultural Heritage*, v.27, p.34-43. 2017.

TUMEN, I.; AKKOL, E.K.; TASTAN, H.; SUNTAR, I.; KURTCA, M. Research on the antioxidant, wound healing, and anti-inflammatory activities and the phytochemical composition of maritime pine (*Pinus pinaster* Ait). *Journal of Ethnopharmacology*, v.211, p.235-246, 2018.

ULAGANATHAN, V.; BERGENSTAHL, B.; KRAGEL, J.; MILLER, R. Adsorption and shear rheology of β -lactoglobulin/SDS mixtures at water/hexane and water/MCT interfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.413, p.136-141, 2012.

VASCONCELOS, T.; MARQUES, S.; SARMENTO, B. Measuring the emulsification dynamics and stability of self-emulsifying drug delivery systems. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, v. 123, p. 1-8. 2018.

ZEYNEP, U.; SALIH, K.; FUAT, B.; BURHAN, A.; SELIM, E.; MENDERES, C.; GOKSIN, K.M. Chemical composition, antimicrobial, insecticidal, phytotoxic and antioxidant activities of Mediterranean *Pinus brutia* and *Pinus pinea* resin essential oils. *Chinese Journal of Natural Medicines*, v.12, n.12, p.901-910, 2014.
