



UnB

Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ESTUDOS SOBRE A POLIMERIZAÇÃO OXIDATIVA EM MINIEMULSÃO DE
RESINAS ALQUÍDICAS DE ÓLEO DE CHIA (*Salviahispanica* L.)

THAYSE MARA GARCIA FLORINDO

ORIENTADOR: PROF. FABRICIO MACHADO SILVA, D.Sc.
COORIENTADORA: DRA. SÍLVIA BELÉM GONÇALVES, D.Sc.

BRASÍLIA – DF

2019



UnB

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

ESTUDOS SOBRE A POLIMERIZAÇÃO OXIDATIVA EM MINIEMULSÃO DE
RESINAS ALQUÍDICAS DE ÓLEO DE CHIA (*Salvia hispânica* L.)

*Dissertação de mestrado apresentado ao
Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade de Brasília como parte dos
requisitos para a obtenção do título de Mestre
em Química.*

THAYSE MARA GARCIA FLORINDO

ORIENTADOR: PROF. FABRICIO MACHADO SILVA, D.Sc.
COORIENTADORA: DRA. SÍLVIA BELÉM GONÇALVES, D.Sc.

BRASÍLIA – DF

2019

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu marido, Daniel Girardi, pelo apoio incondicional e irrestrito, me incentivando a correr atrás dos meus sonhos e sempre ao meu lado durante toda essa trajetória.

Agradeço aos meus pais, Donizete e Fátima e aos meus irmãos Taciane e Tanner, que até hoje continuam me apoiando em minhas decisões, mesmo que isso implique em uma distância física em muitos momentos.

Agradeço ao meu orientador, Fabricio Machado, pelas discussões produtivas, pela prontidão, pelos ensinamentos e pela paciência, sem o seu direcionamento não seria possível a realização desse projeto.

Agradeço ao professor Alexandre Umpierre e aos meus colegas do LDPQ, Allan, Erislene, Gabriel, Jessé, Ludmila, Mari, Robson e Weslany, por estarem sempre dispostos a me ajudar, tanto na parte experimental, quanto nas discussões e resultados.

RESUMO

O presente trabalho teve como ênfase a obtenção de látex polimérico através da reação oxidativa em miniemulsão de resinas alquídicas de óleo de chia, que pode ser utilizada principalmente em aplicações de revestimentos. Este látex apresenta como características principais: revestimento com redução ou até mesmo eliminação de solventes com baixos níveis de emissão de compostos orgânicos voláteis; uso de óleo vegetal em sua composição, como uma fonte renovável versátil.

Inicialmente, resinas alquídicas foram sintetizadas utilizando o óleo vegetal extraído da semente de chia (*Salvia hispanica* L.). A partir do óleo de chia e através de reações de saponificação e acidificação obteve-se uma mistura de ácidos graxos caracterizada por ^1H -RMN e ^{13}C -RMN que confirmaram a existência de insaturações e a presença de grupos funcionais característicos deste composto. Esses ácidos graxos juntamente com anidrido ftálico e glicerol (reação de esterificação) foram utilizados na síntese da resina alquídica. Foram obtidas resinas alquídicas variando o teor de ácido graxo utilizado na composição: resina alquídica com 30% de ácido graxo em massa é denominada resina alquídica curta, com 43% de ácido graxo em massa é resina média e com 64% em massa é resina alquídica longa. Os espectros de RMN ^1H das resinas curta, média e longa apresentaram picos semelhantes indicativos da presença desejável de insaturações, ou seja, as duplas ligações permanecem na estrutura da resina alquídica (não foram oxidadas).

Miniemulsões foram obtidas a partir das resinas alquídicas demonstrando estabilidade coloidal ao longo de 90 dias e com as miniemulsões estáveis realizou-se a polimerização oxidativa da resina alquídica na presença do iniciador peróxido de benzoíla (BPO) e oxigênio. Com base em análises de ^1H -RMN pode-se comprovar a obtenção de polímeros através da polimerização oxidativa em miniemulsão de resina alquídica a base de óleo de chia, que podem ser utilizados como base de tintas utilizando pouco ou nenhum solvente dependendo da sua aplicação.

Palavras chaves: miniemulsão, óleo de chia, resina alquídica, polimerização oxidativa.

ABSTRACT

The current work was developed focusing on the synthesis of polymeric lattice oxidative reaction of chia oil alkyd resins through miniemulsion process, which can be used mainly in coating applications. This polymer latex exhibits as main features: coatings with reduction or even solvent-free coatings and with low emission of volatile organic compounds; use of vegetable oil base, which is a versatile renewable source.

Initially, alkyd resins were synthesized using vegetable oil extracted from chia seed (*Salvia hispanica* L.). From chia oil and saponification and acidification reactions a fatty acid mixture was obtained characterized by $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$, which confirmed the presence of unsaturation and the presence of characteristic functional groups of this compound. Phthalic anhydride and glycerol (esterification reaction) were used in the synthesis of alkyd resin. Alkyd resins were obtained by varying the fatty acid content used in the composition: 30% by weight fatty acid alkyd resin is called short alkyd resin, 43% by weight fatty acid is medium resin and 64% by weight is alkyd resin. The $^1\text{H-NMR}$ spectra of the short, medium and long resins showed similar peaks indicative of the desirable presence of unsaturation, ie the double bonds remain in the structure of the alkyd resin (were not oxidized).

Miniemulsions were obtained from alkyd resins demonstrating colloidal stability over 90 days and with stable miniemulsions the oxidative polymerization of the alkyd resin was carried out in the presence of benzoyl peroxide initiator (BPO) and oxygen. Based on $^1\text{H-NMR}$ analysis proved the formation of polymers by oxidative polymerization of alkyd resins from chia oil through miniemulsion process, which can be used as a paint base using low solvent fraction or no solvent depending on its application.

Keywords: miniemulsion, chia oil, alkyd resin, oxidative polymerization.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO.....	1
1.2 OBJETIVOS	3
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 RESINA ALQUÍDICA.....	5
2.1.1 CONTEXTO E HISTÓRICO.....	5
2.2 TIPOS DE RESINA E MATÉRIAS-PRIMAS	6
2.3 SÍNTESE DA RESINA ALQUÍDICA	12
2.3.1 REAÇÃO A PARTIR DE MONOGLICERÍDEOS	12
2.3.2 PROCESSO DE ESTERIFICAÇÃO OU ÁCIDO GRAXO	13
2.4 OLÉO VEGETAL DE CHIA	14
2.5 MINIEMULSÃO	16
2.6 POLIMERIZAÇÃO OXIDATIVA	18
3. MATERIAL E MÉTODOS	21
3.1 REAGENTES UTILIZADOS	22
3.2 MÉTODOS UTILIZADOS	22
3.2.1 EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE CHIA.....	22
3.2.2 OBTENÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS	23
3.2.3 ESTERIFICAÇÃO	24
3.2.4 MINIEMULSÃO.....	26
3.2.5 POLIMERIZAÇÃO OXIDATIVA	27
3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	29
3.3.1 ÍNDICE DE ACIDEZ	29
3.3.2 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN).....	30
3.3.3 ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ (DLS).....	30
3.3.4 CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL (GPC).....	30
3.3.5 CROMATOGRAFIA GASOSA.....	30
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
4.1 ÓLEO DE CHIA E ÁCIDO GRAXO.....	32

4.2 SÍNTESE DA RESINA ALQUÍDICA.....	34
4.3 MINIEMULSÕES	41
4.4 POLIMERIZAÇÃO OXIDATIVA	47
4.4.1 POLIMERIZAÇÃO OXIDATIVA EM MINIEMULSÃO DE RESINA ALQUÍDICA CURTA, MÉDIA E LONGA	47
5. CONCLUSÕES.....	54
6. BIBLIOGRAFIA	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comprimento em óleo das resinas alquídicas e seus efeitos sobre as propriedades. Adaptado de Hare ²¹	7
Tabela 2: Fórmula molecular e estrutura química de ácidos graxos. ^{9, 13, 23}	9
Tabela 3: Anidridos utilizados na síntese das resinas alquídicas, seu peso molecular e índice de acidez. ²⁶	11
Tabela 4: Fórmula estrutural do ácido linoléico e linolênico.	15
Tabela 5: Formulação da resina alquídica curta, média e longa.	26
Tabela 6: Formulações para a síntese de miniemulsão a partir da resina alquídica curta.	26
Tabela 7: Formulações para a síntese de miniemulsão a partir da resina alquídica média.	27
Tabela 8: Formulações para a síntese de miniemulsão a partir da resina alquídica longa.	27
Tabela 9: Formulações das miniemulsões utilizadas nas polimerizações oxidativas....	28
Tabela 10: Cromatografia Gasosa do óleo de chia.....	32
Tabela 11: Dados do GPC das resinas.	41

LISTA DE FIGURAS

Figura 2: Síntese do triacilglicerídeo: O glicerol (1) reage com ácidos carboxílicos de cadeia longa (2) e formam o triacilglicerídeo (3) eliminando 3 moléculas de água.	8
Figura 3: Principais poliálcoois utilizados em resinas alquídicas: (1) etilenoglicol, (2) neopentilglicol, (3) glicerol, trimetilolpropano (4).	10
Figura 4: reação de transesterificação entre um álcool (1) e um óleo vegetal (2) formando um monoacilglicerol (3) ou monoacilglicerídeo.	12
Figura 5: Etapa de policondensação da síntese de resina alquídica ¹ onde R é a cadeia de ácido graxo	13
Figura 6: Preparação de resina alquídicas (4) via reação de esterificação a partir do ácido graxo eleostearíco (2), do glicerol (1), anidrido ftálico (3). ¹	14
Figura 7: Representação do mecanismo e reagentes básicos (Surfactante, co-estabilizador e monômeros) do processo obtenção das nanogotas monoméricas e da formação de uma miniemulsão estável. ^{37, 38}	17
Figura 8: Mecanismos de degradação das gotas em miniemulsão. ⁴⁵	17
Figura 9: Reações que ilustram a natureza do processo de polimerização oxidativa. ⁴⁸ ..	19
Figura 10: Formação de ligações cruzadas entre as cadeias de óleo presentes na estrutura alquídica. ⁵¹	20
Figura 11: Reação de Saponificação.....	23
Figura 12: Reação de acidificação.....	23
Figura 13: Aparato para síntese de resina alquídica.....	24
Figura 14: Processo de síntese da resina alquídica	25
Figura 15: Reator de Alta pressão utilizado na polimerização oxidativa.	29
Figura 16: RMN ¹ H dos ácidos graxos.....	33
Figura 17: RMN ¹³ C dos Ácidos Graxos.....	34
Figura 18: Espectros de RMN ¹ H da resina curta (A) e média (B) e longa (C) contendo a estrutura molecular de seus principais constituintes, bem como a respectiva demarcação dos picos em relação aos hidrogênios da estrutura.	36
Figura 19: Espectro de RMN ¹ H resina curta (A), média (B) e longa (C).....	37
Figura 21: Espectro de RMN ¹³ C resina curta (A), média (B) e longa (C).....	39
Figura 22: GPC da resina curta, média e longa	40

Figura 23: A miniemulsão de resina alquídica curta se mostrou estável com diâmetros médios uniformes quando se utilizou xileno em sua formação (B) pois com mineral spirit (A) o diâmetro médio das partículas oscilou muito em 3 meses.....	42
Figura 24: A esquerda (1) mostra a resina curta e o mineral spirit (baixa solubilidade) e a direita (2) tem se a miniemulsão no ultrasonificador.	42
Figura 25: A miniemulsão (A) com o sonicador na potência de 70% e a miniemulsão (B) com o sonicador na potencia 80%. Embora (B) apresente mais uniformidade no diâmetro quando comparado a (A), não se pode afirmar que a miniemulsão está estável.	43
Figura 26: A miniemulsão de resina alquídica curta se mostrou estável em três meses utilizando tanto o agente hidrofóbico crodamol (A) quanto o agente hidrofóbico hexadecano (B).....	44
Figura 27: A miniemulsão de resina alquídica média se mostrou estável em três meses utilizando tanto o agente hidrofóbico hexadecano (A) quanto o agente hidrofóbico crodamol (B) sem a presença de solvente.....	45
Figura 29 :Miniemulsão de resina alquídica média se mostrou estável em três meses utilizando o agente hidrofóbico crodamol sem a presença de solvente.	46
Figura 30: Distribuição de tamanho de gotas/partículas das miniemulsões e dos polímeros obtidos via polimerização oxidativa para (A) resina curta, (B) resina média e (C) resina longa.	49
Figura 31: Espectro de ^1H RMN da polimerização oxidativa da miniemulsão de resina alquídica curta a 80°C a 1 bar (1A) e a 3 bar (1B).....	51
Figura 32: Espectro de ^1H RMN da polimerização oxidativa da miniemulsão de resina alquídica curta a 90°C a 1 bar (1C) e a 3 bar (1D).....	52
Figura 33: Espectro de ^1H RMN da polimerização oxidativa da miniemulsão de resina alquídica média a 80°C a 1 bar (2A) e a 3 bar (2B).	52
Figura 34: Espectro de ^1H RMN da polimerização oxidativa da miniemulsão de resina alquídica média a 90°C a 1 bar (2A) e a 3 bar (2B).	53
Figura 35:Espectro de ^1H RMN da polimerização oxidativa da miniemulsão de resina alquídica longa a 80°C a 1 bar (1A) e a 3 bar (1B).....	53
Figura 36:Espectro de ^1H RMN da polimerização oxidativa da miniemulsão de resina alquídica longa a 90°C a 1 bar (3C) e a 3 bar (3D).....	54

LISTA DE FLUXOGRAMA

Fluxograma 1 : Etapas e processos realizados no estudo.	21
--	----

LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURAS E ABREVIACÕES

<i>CG</i>	Cromatografia Gasosa
<i>CMC</i>	Concentração Micelar Crítica
<i>COV</i>	Composto Orgânico Volátil
<i>D_p</i>	Tamanho médio de partícula
<i>DLS</i>	Espalhamento de luz dinâmico
<i>DM</i>	Dispersão de massa molar
<i>DTP</i>	Distribuição de tamanho de partículas
<i>EPA</i>	Agência Federal de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
<i>GPC</i>	Cromatografia de permeação em gel
<i>Gly</i>	Glicerol
\bar{M}_n	Massa molar média em número
\bar{M}_w	Massa molar média em massa
<i>PBO</i>	Peróxido de benzoíla
PSD	Distribuição de tamanho de partícula
<i>RMN</i>	Ressonância magnética nuclear

1. INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

Considerando o impacto ambiental e econômico que a utilização de fontes de matérias-primas fósseis acarretam à sociedade, muito se discute sobre o uso sustentável de recursos naturais, tais como os óleos vegetais, que são consideradas fontes renováveis e com baixos níveis de emissão de compostos orgânicos voláteis (COV).¹ Polímeros produzidos utilizando óleos vegetais encontram inúmeras aplicações industriais como plastificantes, lubrificantes, adesivos, materiais de embalagem biodegradáveis, tintas de impressão e tintas de revestimento.²

Os óleos vegetais são utilizados como constituinte primário em tintas desde a época das pinturas rupestres, e com o receio atual de esgotamento dos recursos derivados do petróleo, o seu uso em tintas e revestimentos ganhou mais destaque.³

Os óleos vegetais são triacilglicerídeos de ácidos graxos com ligações insaturadas permitindo a ocorrência de diversas reações químicas com outros grupos funcionais, e de acordo com o número instaurações presentes na cadeia, eles podem ser classificados em secativos, semi-secativos e não secativos, baseados na suscetibilidade à reações de oxidação.⁴ Entre os materiais poliméricos a base de óleo vegetal para revestimento de proteção podem-se citar os alquídicos, poliesteramidas, poliéteramidas, poliuretanos e epóxis.

No presente estudo, o óleo vegetal utilizado é o óleo extraído da semente de chia (*Salvia hispanica* L.), uma planta herbácea pertencente à família Lamiaceae, nativa do sul do México e norte da Guatemala⁵ e cultivada em regiões tropicais e subtropicais. Ela vem sendo estudada, principalmente pelo seu teor de óleo, proteína, antioxidantes e teor de fibra dietética.⁶ O óleo de chia possui altos teores de ácidos graxos essenciais, que são os ácidos graxos não produzidos bioquimicamente pelos seres humanos e devem ser inseridos na dieta, como o ácido linoléico (ω -6) e α -linolênico (ω -3), e além disso o óleo de chia é uma importante fonte de compostos fenólicos, que agem como antioxidantes naturais contendo propriedades antiinflamatórias, antitrombóticas e antitumorais.⁷

Nutricionalmente, a semente de chia é rica em micro e macro nutrientes essenciais à saúde humana, como cálcio (456 mg/100 g), proteínas (24g/100 g) e fibras

(30 g/100 g).⁸ Através dos grãos de chia obtém-se óleo de alta qualidade contendo entre 0,25 e 0,38 g de óleo/g de semente, onde os constituintes principais são os triglicerídeos, nos quais os ácidos graxos poli-insaturados estão presentes em quantidades elevadas.^{5,6}

Os óleos vegetais podem ser utilizados para a síntese de resinas alquílicas que industrialmente é a resina mais utilizada na área de tintas, caracterizada pelas propriedades de molhabilidade e adesão, brilho, secagem, nivelamento e excelente compatibilidade com muitos tipos de resina.⁹

A tinta possui em sua composição várias substâncias, dependendo das características desejadas para a formação do filme. Em sua maioria, as tintas são formadas por resinas, solventes, pigmentos e aditivos. As resinas são responsáveis pela formação dos filmes e podem ser à base de água ou à base de solventes orgânicos e confere a tinta propriedades como flexibilidade, durabilidade e resistência.¹⁰⁻¹²

Nota-se, que hoje em dia, já existem diversos estudos sobre os impactos causados pelas tintas, desde a sua fabricação até o seu uso final identificando-se impactos ambientais e riscos para a saúde humana, destacando aqui, a emissão de COVs e a presença de metais pesados. Como exemplo de COVs tóxicos pode-se citar o benzeno, tolueno, xileno e hexano, que são liberados durante o processo de cura ao ar livre que, além de diminuir a qualidade do ar, afeta diretamente a saúde das pessoas que aplicam o produto^{11, 12}, e, como exemplos, de metais pesados, usados em tintas por meio dos pigmentos e aditivos como secantes, citam-se o chumbo, cromo, arsênio, cádmio, mercúrio e antimônio que se tornam tóxicos ao longo do tempo, com a degradação do filme devido a abrasão e exposição à luz ultravioleta.

A proposta desse trabalho é sintetizar látices poliméricos a base de resina alquílica de óleo de chia, para aplicações como revestimentos, com uma quantidade reduzida de solvente e sem a utilização de catalisadores a base de metais pesados, através de uma polimerização oxidativa em miniemulsão possibilitando o maior controle do processo.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo do trabalho é obter um polímero através da reação oxidativa em miniemulsão de resinas alquídicas de óleo de chia que pode ser utilizada principalmente em revestimentos. Para o estudo sintetizou-se resinas alquídicas curtas, médias e longas, testou-se a estabilidade das miniemulsões, processo este que apresenta maior controle do processo, do diâmetro e do número de partículas durante a polimerização oxidativa.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i. Obter ácido graxo do óleo de chia através da reação de saponificação e acidificação.
- ii. Sintetizar resina alquídica curta, média e longa utilizando o óleo vegetal de chia e caracterizar a resina garantindo que as insaturações provenientes do ácido graxo (linoléico e linolênico) permaneçam inalteradas no poliéster (resina alquídica).
- iii. Obter uma miniemulsão estável da resina alquídica permitindo maior controle do processo de polimerização oxidativa. A estabilidade será avaliada como resposta às variáveis de processo, como quantidades de solvente, fase aquosa, resina, surfactante e agente hidrofóbico.
- iv. Obter um polímero através da polimerização oxidativa em miniemulsão controlando a temperatura e pressão da reação.

1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

O Capítulo 1 apresenta de forma sucinta a motivação do projeto abordando também os objetivos gerais e específicos, que culminaram na realização do experimento.

O Capítulo 2 trata-se de uma breve revisão bibliográfica sobre a resina alquídica,

seu contexto histórico, os tipos e as matérias primas utilizadas além de destacar dois tipos de processos existentes para a síntese das resinas alquídicas que é o processo a partir do monoglicerídeo e o processo de esterificação a partir do ácido graxo. Ainda no capítulo 2 é abordado sobre o óleo vegetal de chia que é utilizado para sintetizar a resina e os processos de miniemulsão apresentando suas vantagens e desvantagens, além de detalhar a polimerização oxidativa, processos estes utilizados na execução do projeto.

O Capítulo 3 descreve detalhadamente os materiais e métodos utilizados para a extração do óleo de chia, a partir da sua semente, para assim, sintetizar a resina alquídica curta, média e longa e, miniemulsificá-la; e, por último, os materiais e métodos utilizados na polimerização oxidativa. Serão abordadas todas as técnicas de caracterização utilizadas como RMN (ressonância magnética nuclear), DLS (Espalhamento de Luz Dinâmico), dentre outros.

O Capítulo 4 apresenta e discute os resultados de todas as análises realizadas com o óleo de chia, ácido graxo, demonstrando a existência de insaturações, os espectros das resinas alquídicas curtas, longas e médias e a diferença entre elas, comprovação da estabilidade da miniemulsão e polimerização oxidativa da miniemulsão da resina alquídica de óleo de chia.

O Capítulo 5 apresenta as conclusões de todas as análises feitas, comparando reagentes, temperaturas e pressões usadas nas reações.

O Capítulo 6 termina a dissertação destacando a bibliografia utilizada.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No presente trabalho o óleo de chia, extraído da semente de chia, é utilizado para a síntese de resina alquídica (curta, média e longa) a partir da reação de esterificação. Com a resina alquídica obtida, são feitas miniemulsões, que por fim são utilizadas na polimerização oxidativa para a formação de tintas.

A revisão bibliográfica contém informações sobre as resinas alquídicas, óleo vegetal de chia, miniemulsões e polimerização oxidativa.

2.1 RESINA ALQUÍDICA

2.1.1 CONTEXTO E HISTÓRICO

O termo resinas alquídicas têm origem no inglês e significa ALKYD (ALcohol mais acID) e foram as primeiras resinas sintetizadas apresentando como constituintes principais óleos vegetais, poliácidos e poliálcoois. As resinas alquídicas também são conhecidas como poliéster modificado por óleos vegetais e podem ser utilizadas sozinhas ou adicionadas a outros polímeros conferindo ao filme resultante a propriedade de secagem por oxidação.^{9, 13, 14}

O crédito para o primeiro poliéster sintetizado foi para o químico sueco Jons Jacob Berzelius que em 1847 reagiu glicerol (propano-1,2,3-triol) com ácido tartárico (ácido 2,3-dihidroxibutanodioico) obtendo um sólido branco e amorfo.¹⁵ Posteriormente, em 1901, Watson Smith modificou a reação substituindo o ácido tartárico por anidrido ftálico. Nas duas décadas seguintes, realizou-se um extenso trabalho sobre esses novos poliésteres, incluindo o trabalho do renomado químico Wallace Carothers e outros da General Electric (GE), que começaram a explorar o valor comercial desses polímeros. Em 1920, um grupo de pesquisadores da GE, liderados por Roy H. Kienle, estudou inúmeras variantes da reação de glicerol com diácido, descobrindo que a modificação com óleos derivados de óleos vegetais e de peixe fornecia resinas que poderiam ser usadas como aglutinantes em tintas.¹⁶

A primeira resina produzida e comercializada pela GE em 1926 recebeu o nome de Glyptal e, desde então, a resina alquídica vem sendo utilizada principalmente na área de revestimento e acabamentos com aplicações diversas.

A patente norte-americana US 1.893.873, resultante dos trabalhos liderados por Roy H. Kienle que versavam sobre a síntese de resinas alquídicas modificadas com óleo, foi concedida a GE em janeiro de 1933. Durante toda a década de 1930, cerca de 70% da produção era proveniente somente de três grandes fabricantes: GE, American Cyanamid e Du Pont.

Em 1935 a GE teve concedida a patente US 2.014.953, oriunda de trabalhos desenvolvidos por Paul F. Schlingman e Roy H. Kienle, que consistiu no desenvolvimento de uma resina derivada de fenol, amina aromática e aldeído, cujas composições permitiram obter materiais de fácil moldagem em pressões relativamente baixas, sem adição de aditivos, apresentando ainda característica de materiais translúcidos e com elevada resistência mecânica e boas propriedades dielétricas.¹⁶⁻¹⁸

Esses revestimentos feitos à base de óleo predominaram na indústria de revestimento até 1941, quando a Sherwin-Williams lançou a primeira pintura de látex natural. Embora os alquídicos à base de óleo tenham vantagens no que diz respeito ao seu desempenho, as pinturas de látex à base de água proporcionaram um produto com baixa concentração de COVs e redução nos odores.¹⁹

Desde a década de 1949 a EPA (Agência Federal de Proteção Ambiental dos Estados Unidos) e outras agências ambientais reguladoras controlam os COVs nos processos de produção, aplicação e secagem de tintas com padrões e normas rigorosas. Outra preocupação com as tintas de resinas alquídicas estava relacionada com os pigmentos à base de chumbo que são tóxicos e apresentam um risco para a saúde das pessoas que manuseavam esse produto desde 1978, ficou proibido a fabricação de tintas contendo chumbo que foi largamente substituída pelo dióxido de titânio.^{9,13}

As tintas (resinas alquídicas) convencionais possuem aplicação fácil e devem preferencialmente ser aplicadas em revestimentos finos que permite a cura oxidativa, pois revestimentos grossos requerem aplicações sucessivas de várias camadas finas, aplicadas após a cura de uma camada abaixo da superfície externa.

2.2 TIPOS DE RESINA E MATÉRIAS-PRIMAS

Uma resina alquídica pode ser classificada em curta, média e longa, sendo que resinas alquídicas curtas em óleo são resinas que contém 30-45% em peso de óleo ou

ácido graxo, resinas médias possuem de 45-55% em peso de óleo ou ácido graxo e as resinas longas em óleo possuem de 55-85% em peso de óleo ou ácido graxo.²⁰ A Tabela 1 apresenta formulações de resinas alquídicas, contendo diferentes comprimentos de óleo, poliácido (anidrido ftálico), além do efeito da quantidade desses reagentes sobre as propriedades da resina alquídica.

Tabela 1: Comprimento em óleo das resinas alquídicas e seus efeitos sobre as propriedades. Adaptado de Hare²¹.

Tipo de resina alquídica	Curta em óleo	Média em óleo	Longa em óleo
óleo ou ácido graxo (%)	30-45	45-55	55-85
anidrido ftálico (%)	38-50	30-38	10-30
Tipo de cura	Química ou oxidativa Secagem em estufa Secagem ao ar	Oxidativa; Secagem ao ar	Oxidativa; Lenta; Secagem ao ar
Brilho	Alto	Alto	Alto a semi-brilho
Dureza	Alta dureza	Dureza Moderada	Dureza moderada a macia
Área de utilização	Automotivo	Automotivo Industrial Arquitetônico	Industrial Arquitetônico
Aplicação	Spray Imersão	Spray Imersão Pincel	Spray imersão, pincel e rolo

A resina alquídica (Figura 1) é atraente para o ramo industrial devido ao seu excelente custo-desempenho, destacando-se propriedades como a flexibilidade, o brilho, a durabilidade e rápida secagem.

As matérias-primas utilizadas na síntese da resina alquídica são basicamente óleos vegetais (triacilglicerídeos) ou ácidos graxos livres (1.1), polióis (1.3) e poliácidos (1.2).

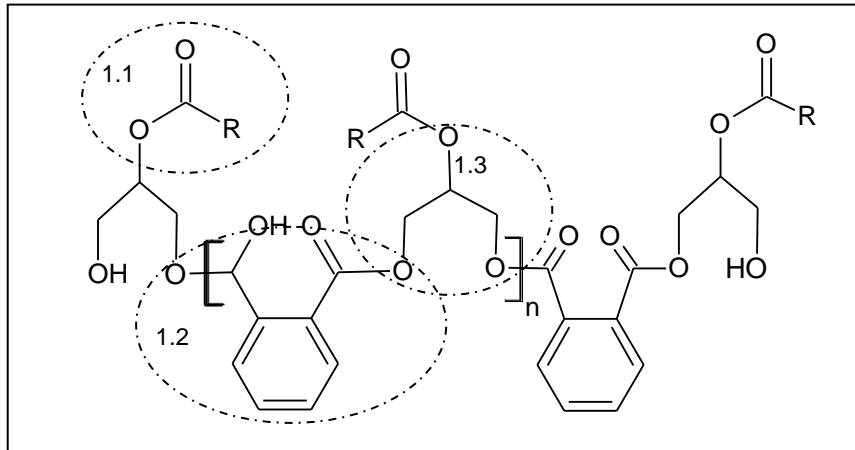


Figura 1: Estrutura de uma resina alquídica em que n corresponde à cadeia de hidrocarbonetos correspondente, podendo ser saturada ou insaturada de acordo com o tipo de óleo utilizado.

Os triacilglicerídeos (Figura 2) ou triglicerídeos conhecidos como óleos, são ésteres formados pela ligação de 3 (três) moléculas de ácido graxo com glicerol e encontram grande aplicação no campo de alimentos e industriais, destacando-se aqui as indústrias de sabão, detergente, explosivo, polímeros, tintas, etc.²² Os óleos impactam na flexibilidade e na cor da resina e são classificados como secativos, semi-secativos e não secativos, baseados na capacidade de absorver oxigênio do ar e o grau de secatividade do óleo depende da sua composição de ácidos graxos, sendo a secatividade associada a quantidade de ligações duplas existente no óleo e medida através do índice de iodo.²⁰

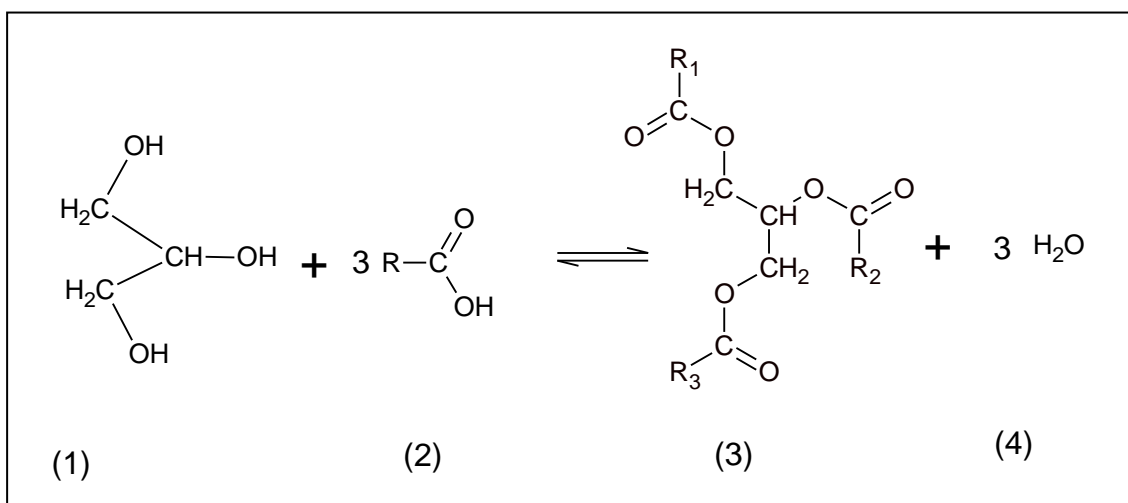
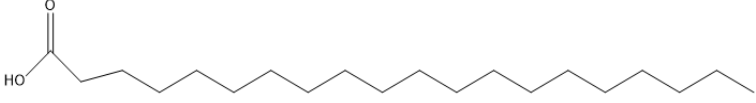
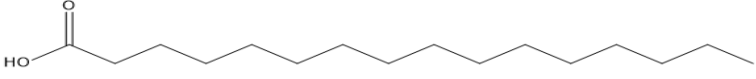
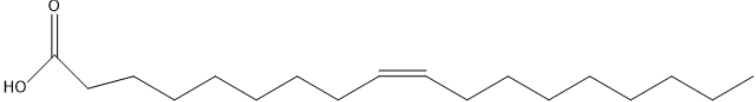
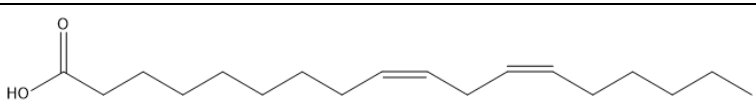
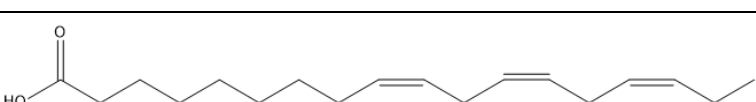
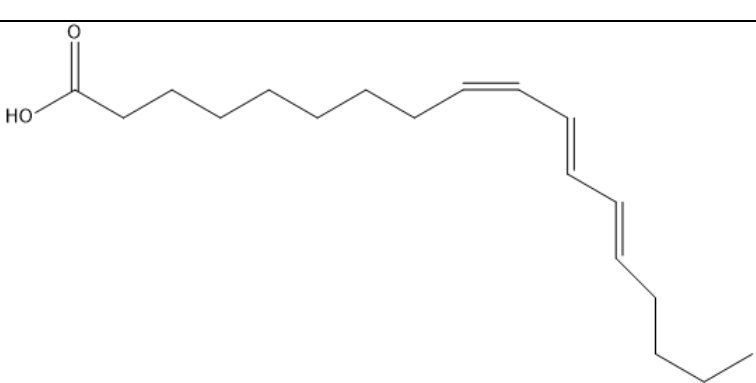


Figura 2: Síntese do triacilglicerídeo: O glicerol (1) reage com ácidos carboxílicos de cadeia longa (2) e formam o triacilglicerídeo (3) eliminando 3 moléculas de água.

Quando as resinas não são sintetizadas diretamente com óleos vegetais, utilizam-se os ácidos graxos que são ácidos carboxílicos com cadeia carbônica longa e possuem diferentes composições e concentrações entre si, podendo ser classificados como saturados e insaturados. Os ácidos graxos insaturados possuem duplas ligações na molécula podendo ser mono-oleofínicos e poli-oleofínicos. Na Tabela 2 são apresentados diferentes ácidos graxos e suas estruturas químicas.

Tabela 2: Formula molecular e estrutura química de ácidos graxos.^{9, 13, 23}

Ácido Graxo	Formula Molecular	Estrutura Química
Ácido Esteárico	$C_{18}H_{36}O_2$	
Ácido Palmítico	$C_{16}H_{32}O_2$	
Ácido Oleico	$C_{18}H_{34}O_2$	
Ácido Linoleico	$C_{18}H_{32}O_2$	
Ácido Linolênico	$C_{18}H_{30}O_2$	
Ácido Esteárico	$C_{18}H_{30}O_2$	

Outro componente das resinas são os polióis que são alcoóis que possuem vários grupos hidroxilase são amplamente utilizados na indústria alimentícia e de tintas.²⁴ Os polióis usados na síntese da resina alquídica são glicerol, trimetilolpropano, trimetiloetano, neopentilglicol e etc., dependendo da característica da resina que deseja obter.¹⁷

Na Figura 3 estão representados, etilenoglicol (1) que proporciona flexibilidade para a resina, enquanto o neopentilglicol (2) além de possuir a propriedade de flexibilidade também possui resistência a álcali. Atualmente o glicerol (3) é o poliál mais utilizado, pois ele é subproduto de diversas reações como saponificação de óleos e gorduras e de reações de transesterificação para a produção de biodiesel.^{9, 13, 17, 23}

Resinas alquídicas produzidas com o trimetilolpropano (4) são altamente indicadas para sistemas termo-curados com resinas melamínicas e o neopentilglicol (2) é importante na preparação de poliésteres saturados.¹⁷

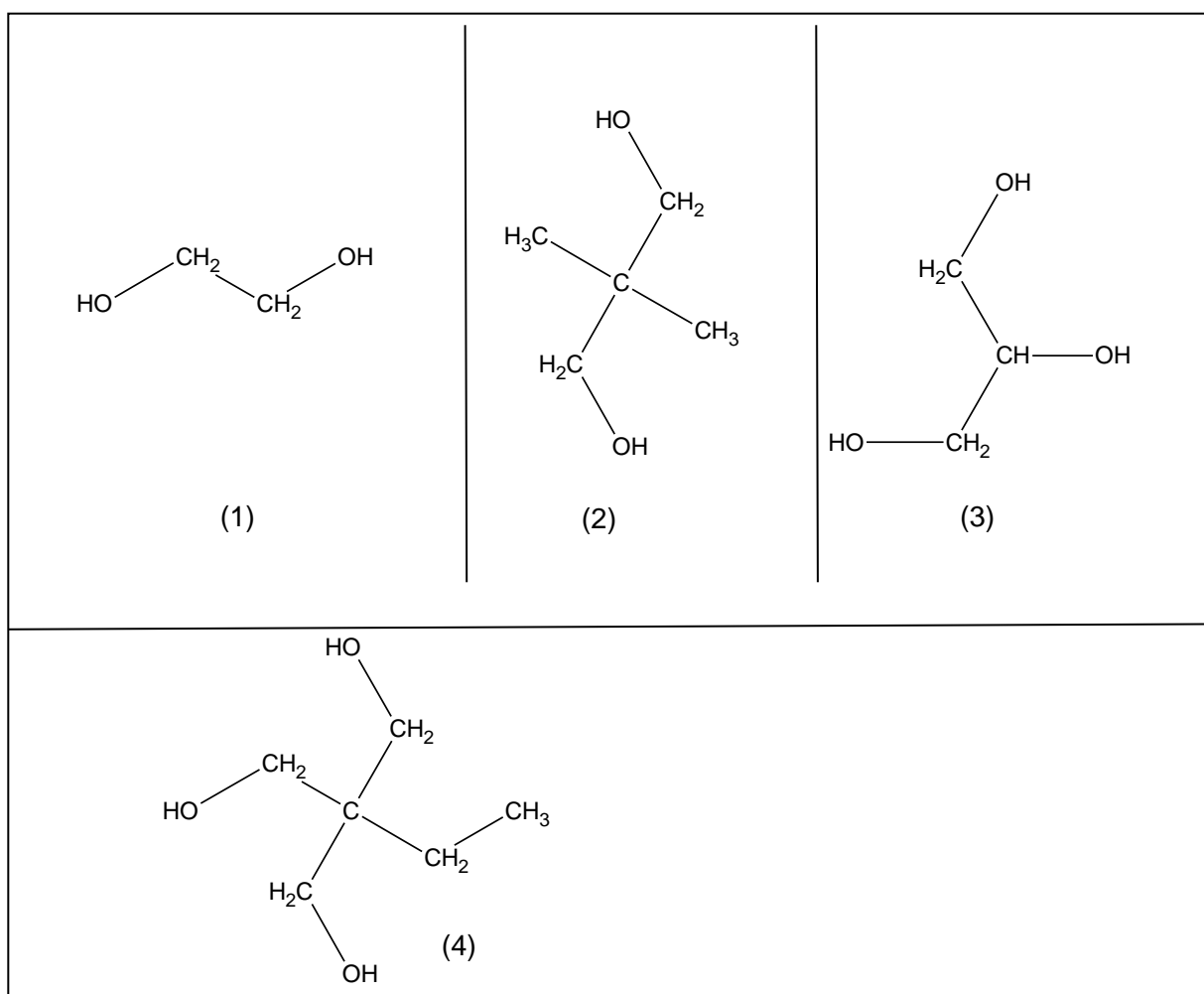


Figura 3: Principais poliálcoois utilizados em resinas alquídicas: (1) etilenoglicol, (2) neopentilglicol, (3) glicerol, trimetilolpropano (4).

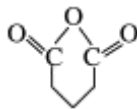
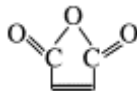
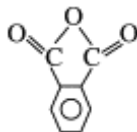
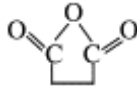
Além dos reagentes descritos acima (triglicerídeos, ácidos graxos e polióis), os poliácidos também são empregados na síntese de resina alquídica e pode ser na forma de ácido ou anidrido como o anidrido ftálico, o ácido isoftálico, anidrido maleico, ácido fumárico e o anidrido tetra-hidroftálico (Tabela 3). Quando o poliácido é usado na

forma de anidrido a taxa de reação é mais elevada e uma menor quantidade de água é removida da reação.²⁵

Os poliácidos mais utilizados na síntese da resina alquídica são o anidrido glutárico, anidrido maleico, anidrido ftálico e anidrido succínico.²⁶ O tipo de poliácido influencia diretamente nas propriedades físico químicas e na viscosidade das resinas alquídicas, pois o anel aromático atinge uma temperatura de transição vítrea que possibilita a formação de um polímero com dureza e resistência mecânica, ponto de secagem e cura para atender as especificações da resina alquídica a ser utilizada.²⁷

Dentre os poliácidos citados acima a qualidade do revestimento é superior quando utilizado anidrido ftálico e maleico,²⁸ porém, o poliácido mais utilizado é o anidrido ftálico devido à sua baixa temperatura de esterificação²⁹ e balanço de propriedades.^{13, 17} Segue abaixo (Tabela 3) alguns anidridos utilizados na síntese das resinas alquídicas.

Tabela 3: Anidridos utilizados na síntese das resinas alquídicas, seu peso molecular e índice de acidez.²⁶

Componente	Fórmula	Peso Molecular	Índice de acidez (MG KOH/g)
Anidrido glutárico		114,1	983,4
Anidrido maleico		98,06	1144,2
Anidrido ftálico		148,12	757,5
Anidrido succínico		100,08	1121,11

2.3 SÍNTESE DA RESINA ALQUÍDICA

Como visto anteriormente a resina alquídica é obtida basicamente, a partir da óleos vegetais (triacilglicerídeos) ou ácidos graxos, polióis e poliácidos. Há dois principais processos para a obtenção de resinas alquídicas: processo de alcoólise (ou monoglicerídeo) e o processo de esterificação (ou ácido graxo).³⁰ Cerca de 70% da resina alquídica é composta de matérias-primas como os ácidos graxos, óleos vegetais, glicerol, enquanto que os outros 30% de matérias primas não biodegradável como o ácido ftálico.³¹

2.3.1 REAÇÃO A PARTIR DE MONOGLICERÍDEOS

Esse processo ocorre em duas etapas e utiliza o óleo vegetal *in natura* e um poliól. Na primeira etapa (Figura 4) conhecida como alcóólise, o glicerol (1) e o óleo vegetal (2) reagem formando os monoacilgliceróis (3), há também a formação de subprodutos como ácidos graxos livres e à medida que a concentração de monoglicerídeos aumenta, eleva-se a solubilidade dessa mistura reacional no álcool até que uma parte da mistura reacional torna-se solúvel em três partes do metanol e nesse momento ocorre a segunda etapa da reação conhecida como esterificação. A reação acontece a temperaturas acima de 200 °C e na presença de base de Brönsted como hidróxido de lítio, óxido de cálcio e carboxilatos de lítio, exibindo taxas de reação rápidas (aproximadamente uma hora).^{17, 27, 29, 32}

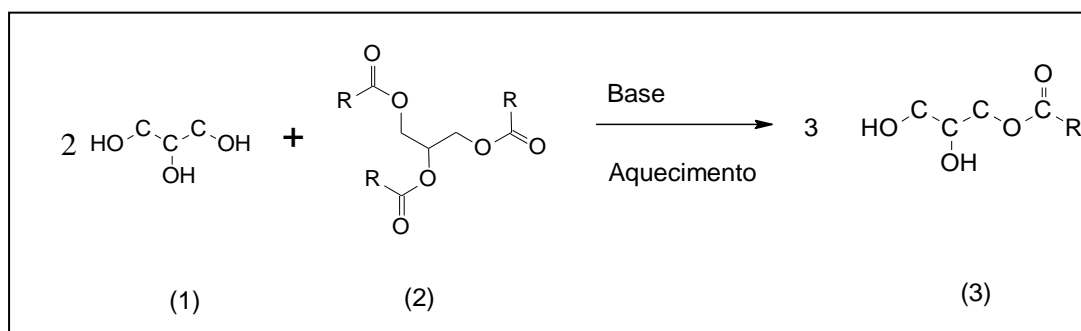


Figura 4: reação de transesterificação entre um álcool (1) e um óleo vegetal (2) formando um monoacilglicerol (3) ou monoacilglicerídeo.

Na segunda etapa (Figura 5), os ácidos polifuncionais como o anidrido ftálico (4) são adicionados ao produto da alcoólise (monoglicerídeo) (3) formando a resina alquídica (5) via processo de esterificação. A reação pode ser controlada através de medidas de viscosidade e/ou índice de acidez da mistura reacional.

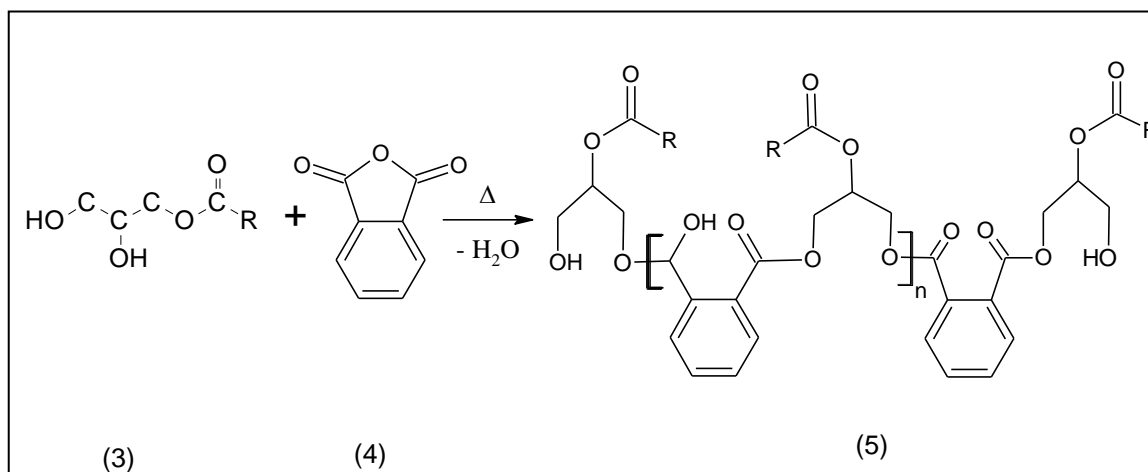


Figura 5: Etapa de policondensação da síntese de resina alquídica¹ onde R é a cadeia de ácido graxo

A desvantagem é que essa reação é complexa pois é realizada em temperaturas elevadas (variando de 220 °C a 250 °C) e reações paralelas com formação de subprodutos indesejáveis como a polimerização e oxidação do óleo sendo, portanto, indispensável que a reação ocorra em ambiente inerte.

2.3.2 PROCESSO DE ESTERIFICAÇÃO OU ÁCIDO GRAXO

Este processo acontece em uma única etapa (Figura 6): o ácido graxo livre (2) é usado no lugar do óleo vegetal *in natura* e todos os materiais de partida como o glicerol (1), anidrido ftálico (3) reagem para formar a resina alquídica (4) através de reação de esterificação, onde há a condensação das moléculas e a formação de água como subproduto.

A reação acontece em atmosfera inerte e a temperatura variando de 120 °C a 280°C (dependendo dos reagentes) pode acontecer na presença de catalisadores, como óxidos metálicos, e também com a adição de um reagente de arraste, como o xileno para a remoção da água formada durante a reação para que a reação se desloque no sentido dos produtos (resina alquídica).

A vantagem de ser realizado em uma única etapa é o maior controle do processo

quando comparado com o processo utilizando o óleo vegetal (duas etapas) e normalmente menores tempos de reação são necessários, a desvantagem é que em o ácido graxo é mais caro que os óleos. Uma diferença significativa entre os dois processos é que no processo de esterificação ou ácido graxo, o anidrido ftálico (mais reativo) reage preferencialmente com as hidroxilas primárias do glicerol e o ácidos graxos reage com as hidroxilas secundárias, portanto o crescimento da cadeia é determinado pelas posições relativas a hidroxila primária enquanto no processo de monoglicerídeo, estes reagem preferencialmente nas hidroxilas primárias portanto o crescimento da cadeia é realizado pela posição da hidroxila secundária (glicerol) e como a reação é mais lenta, a resina alquídica fica suscetível a ataques alcalinos.

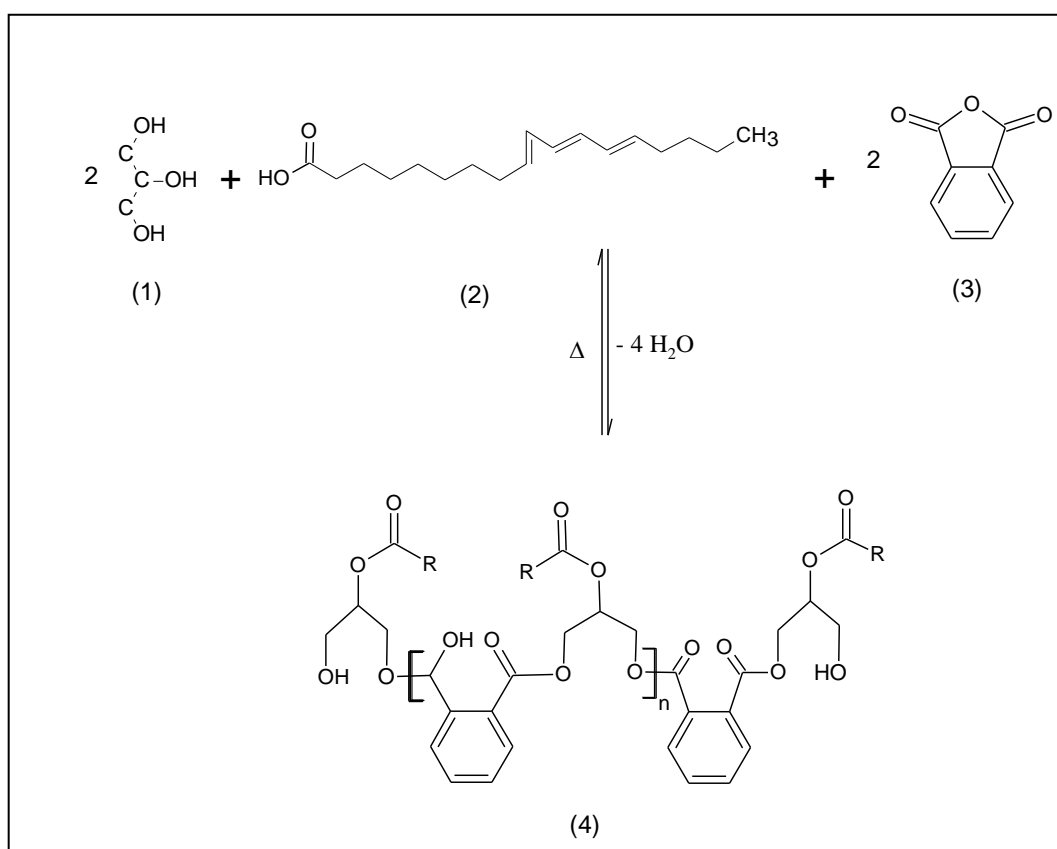


Figura 6: Preparação de resina alquídicas (4) via reação de esterificação a partir do ácido graxo eleostearico (2), do glicerol (1), anidrido ftálico (3).¹

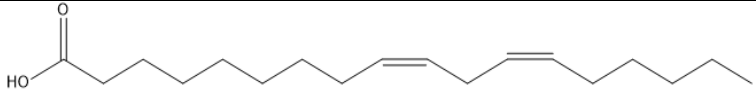
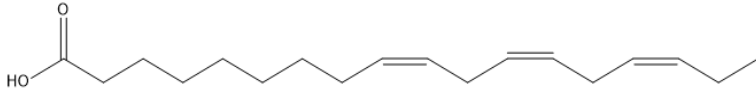
2.4 OLÉO VEGETAL DE CHIA

A chia (*Salviahispanica* L.) é uma planta herbácea pertencente à família Lamiaceae, nativa do sul do México e norte da Guatemala⁵ e muito utilizada pelas tribos astecas.

Cultivada em regiões tropicais e subtropicais e em algumas partes da Europa, é conservada em estufa, possui formato oval com 1,9-2 mm de comprimento, 1-1,4 mm de largura e 0,8-1 mm diâmetro da espessura.³³ Comercialmente as sementes de chia são cultivadas no México, Bolívia, Equador, Guatemala e ganhando grande espaço na Argentina.³⁴

A semente de chia tornou-se importante devido ao seu teor de óleo, proteína, antioxidantes e teor de fibra dietética⁶, além de possuir altos teores de ácidos graxos essenciais, especialmente ácido linoléico (ω -6) e α -linolênico (ω -3) (Tabela 4), que são importantes fontes de ácidos graxos essenciais e de compostos fenólicos, agindo como antioxidantes naturais e com propriedades anti-inflamatórias, antitrombóticas e antitumorais.⁷

Tabela 4: Fórmula estrutural do ácido linoléico e linolênico.

Ácido Graxo	Molecular Formula	Estrutura Química
Ácido linoléico	C ₁₈ H ₃₂ O ₂ (9C, 12C)	
Ácido linolênico	C ₁₈ H ₃₀ O ₂ (9C, 12C, 15C)	

Nutricionalmente, a semente de chia é rica em micro e macro nutrientes essenciais à saúde humana, como cálcio (456 mg/100 g), proteínas (24g/100 g) e fibras (30 g/100 g).⁸ Através dos grãos de chia obtém-se óleo de alta qualidade. A semente contém entre 0,25 e 0,38 g de óleo/g de semente. As sementes de chia são importantes como alimentos na dieta principalmente através do óleo extraído e incorporado em diferentes fórmulas alimentares como farinhas, biscoitos, lanches, barra de cereal, sucos de frutas, pães, gelatinas³⁵ e pesquisas relatam que compostos bioquímicos da semente de chia ajudam a manter o nível de lipídeos no sangue, aumentam o índice de saciedade, previnem de doenças cardiovasculares, inflamação, nervosismo distúrbios do sistema e diabetes.⁸

Na indústria, o óleo de chia é obtido através de prensagem a frio das sementes gerando, como resíduo, a torta de chia que é usada para preparar a farinha e a ração animal. Por possuir grandes teores de ácido graxos, como o especialmente ácido

linoléico (ω -6) e α -linolênico (ω -3), a semente de chia foi utilizada como óleo vegetal reagente na preparação da resina alquídica. Embora o óleo de chia possua em sua composição características que o torne uma potencial matéria prima na síntese de resinas alquídicas, não há nenhuma patente registrada no banco de patentes mundiais em que o óleo de chia é utilizado na síntese da resina alquídica como o proposto neste trabalho. Outros óleos vegetais como os óleos de soja, tung, girassol, cártamo, milho e linhaça também possuem em sua composição ácido linoléico (ω -6) e α -linolênico (ω -3), embora em proporções distintas. Atualmente há muitas resinas alquídicas comerciais feitas a base de óleo de soja.

2.5 MINIEMULSÃO

As resinas alquídicas podem ser empregadas na preparação de miniemulsões, que são formadas pela dispersão de uma fase orgânica em uma fase contínua, onde a fase orgânica é composta por um monômero e um coestabilizador também conhecido como agente hidrofóbico, e a fase contínua formada por água e surfactante (Figura 7) em um mecanismo de nucleação nas gotas que funcionam como “nanorreatores”.

As características desse sistema dependem da formulação e do procedimento de dispersão utilizado, que podem ser dispersores mecânicos (altos valores de energia mecânica) ou por sistemas ultrasônicos de alta potência (cavitação acústica), até o sistema atingir o equilíbrio das taxas de rompimento e de coalescência. Ao final desta etapa, obtêm-se nanogotas monoméricas de tamanho na faixa de 50-500 nm, formando uma dispersão coloidal bastante estável, estreita distribuição entre as partículas e alta massa molar.³⁶

A preservação das nanogotas estabilizadas e conseqüentemente sua a distribuição de tamanho original é o principal desafio nesta técnica sendo necessário adicionar um surfactante e um coestabilizador para obter a estabilidade das nanogotas monoméricas.

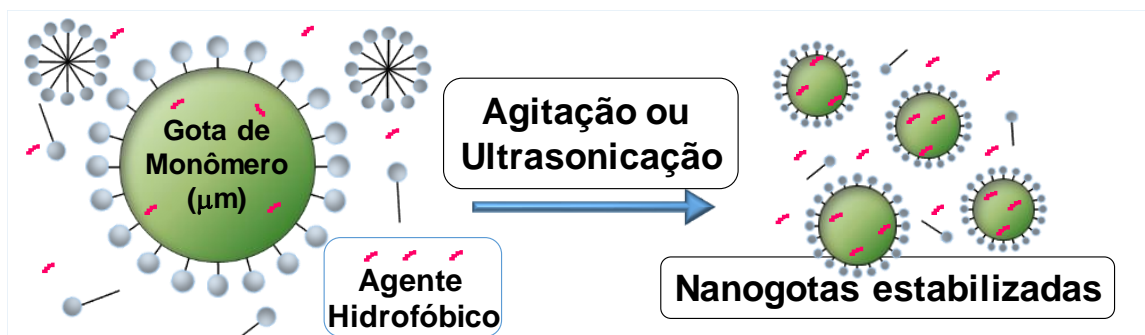


Figura 7: Representação do mecanismo e reagentes básicos (Surfactante, co-estabilizador e monômeros) do processo obtenção das nanogotas monoméricas e da formação de uma miniemulsão estável.^{37, 38}

O coestabilizador, normalmente alcanos de cadeia longa, deve apresentar alta solubilidade no monômero, baixa solubilidade em água.³⁹ Ele é adicionado ao processo prevenindo a degradação difusional (degradação de Ostwald – Figura 8), que ocorre quando as gotas não estão estáveis e há transferência de massa das gotas menores para as maiores, aumentando o tamanho médio das mesmas, pois a energia superficial das gotas pequenas é superior a das gotas grandes.⁴⁰⁻⁴²

Enquanto o coestabilizador ajuda a prevenir a degradação difusional, o surfactante em concentrações apropriadas confere estabilidade eletrostática ou estérica às gotas evitando assim a degradação por coalescência⁴³ (Figura 8), que ocorre quando duas ou mais gotas estão bem próximas, permitindo assim o contato entre elas, formando as gotas maiores. O uso do surfactante em miniemulsão deve ser em quantidade inferior ao CMC (concentração micelar crítica), como garantia da não formação de micelas.⁴⁴

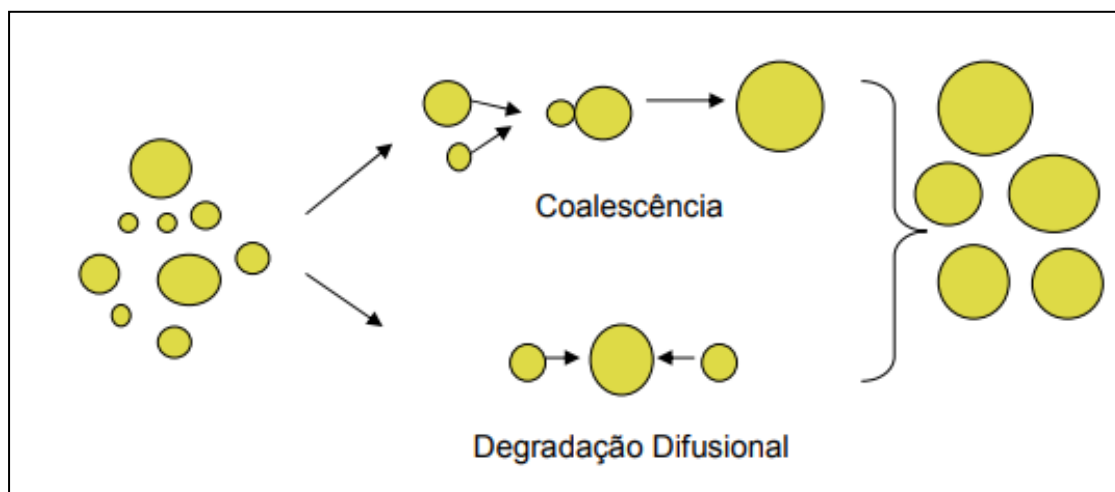


Figura 8: Mecanismos de degradação das gotas em miniemulsão.⁴⁵

2.6 POLIMERIZAÇÃO OXIDATIVA

Após a formação da miniemulsão feitas a partir das resinas alquídicas, é possível realizar a polimerização oxidativa. Os materiais sintetizados através da polimerização em miniemulsão encontram-se em várias aplicações como revestimentos, adesivos, pigmentos têxteis, revestimentos de vidros e cerâmicas entre outros. Na polimerização em miniemulsão, as gotas de monômero funcionam como nanorreatores, ou seja, a nucleação ocorre nas gotas de monômero e para ocorrer a reação de polimerização em miniemulsão é necessário um agente químico como persulfato de potássio, azocomposto, percomposto, entre outros, que atuem como iniciadores e que podem ser tanto organossolúvel, quanto hidrossolúvel.^{46, 47}

As insaturações provenientes dos óleos vegetais, presentes na resina alquídica, em presença de oxigênio sofrem um processo de cura, também conhecido como secagem oxidativa ou polimerização oxidativa. Este processo leva a formação de um filme sólido que dependerá do tipo e do número de insaturações presentes no sistema, do grau de conjugações dessas insaturações e da presença de catalisadores.⁴⁸

A polimerização oxidativa (Figura 9), propriamente dita, envolve uma série de etapas de reação que podem acontecer simultaneamente ou em sequência, podendo ser divididas em duas classes: oxidação e polimerização. Na etapa de oxidação ocorre a formação e decomposição de hidroperóxido com a produção de radicais livres na presença de um iniciador, garantindo, portanto, a continuidade do processo que é a etapa de polimerização onde ocorre o aumento da cadeia através da recombinação dos radicais complexos⁴⁹ e é também responsável pelo endurecimento do filme (pintura).

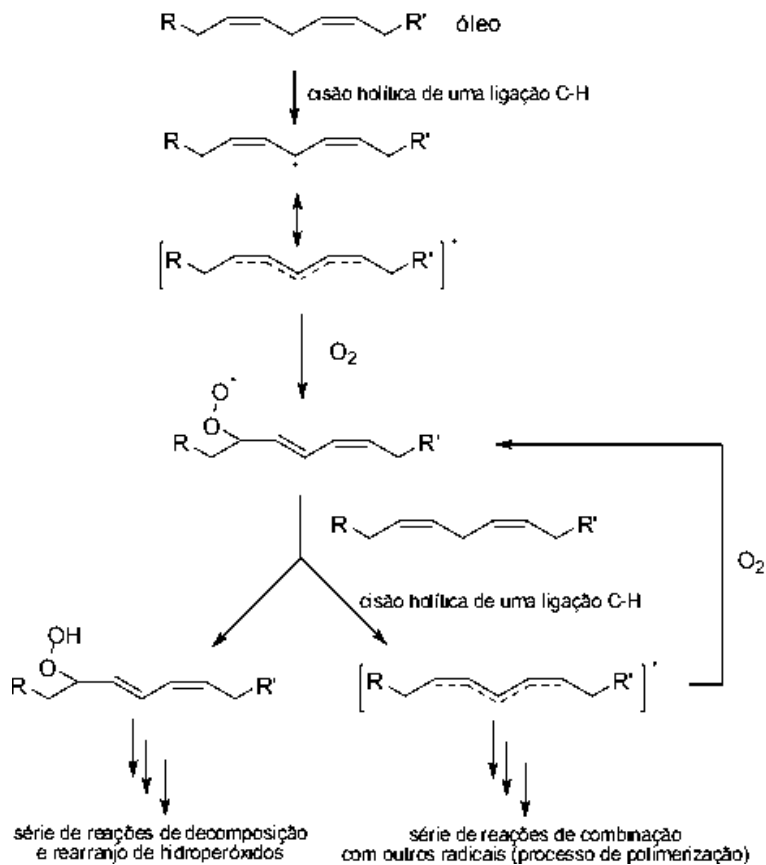


Figura 9: Reações que ilustram a natureza do processo de polimerização oxidativa.⁴⁸

Na polimerização oxidativa em miniemulsão o uso de iniciadores é indispensável e deve ser adicionado no início do processo, sendo sua escolha relacionada com o critério de solubilidade (precisam ser solúveis no monômero).⁵⁰

Os peróxidos orgânicos são bastante utilizados principalmente pelo baixo custo. Eles sofrem homólise, gerando radicais primários (decomposição térmica) e depois ocorre a combinação do radical primário com uma molécula do monômero.

Na polimerização oxidativa da resina alquídica, as duplas ligações presentes na resina reagem com o oxigênio formando ligações cruzadas como se pode observar na Figura 10.

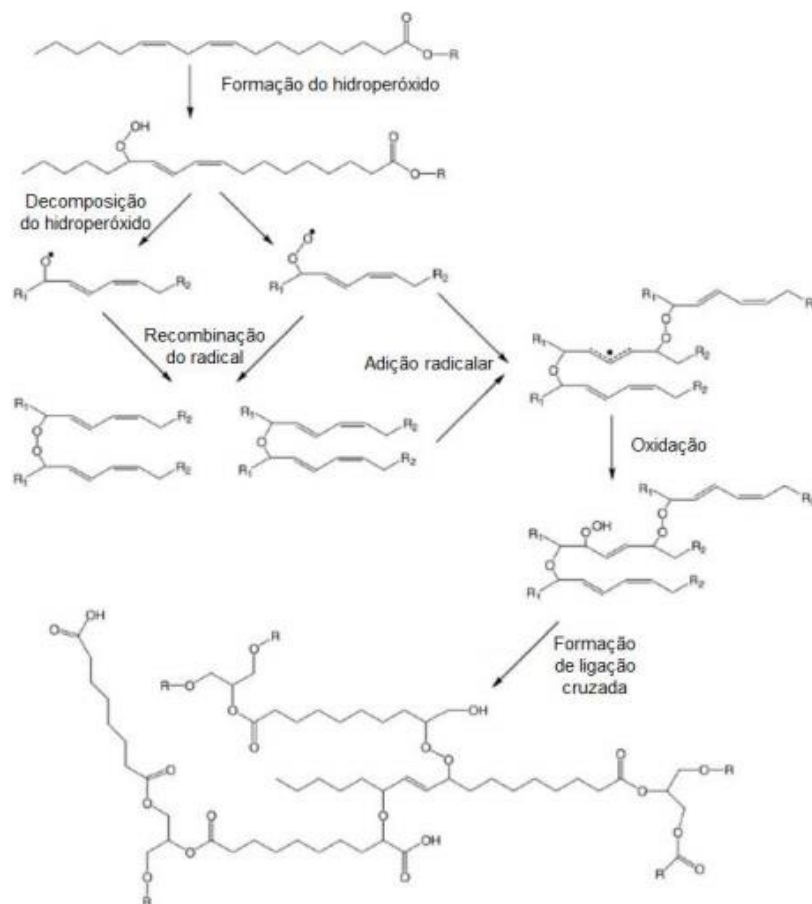
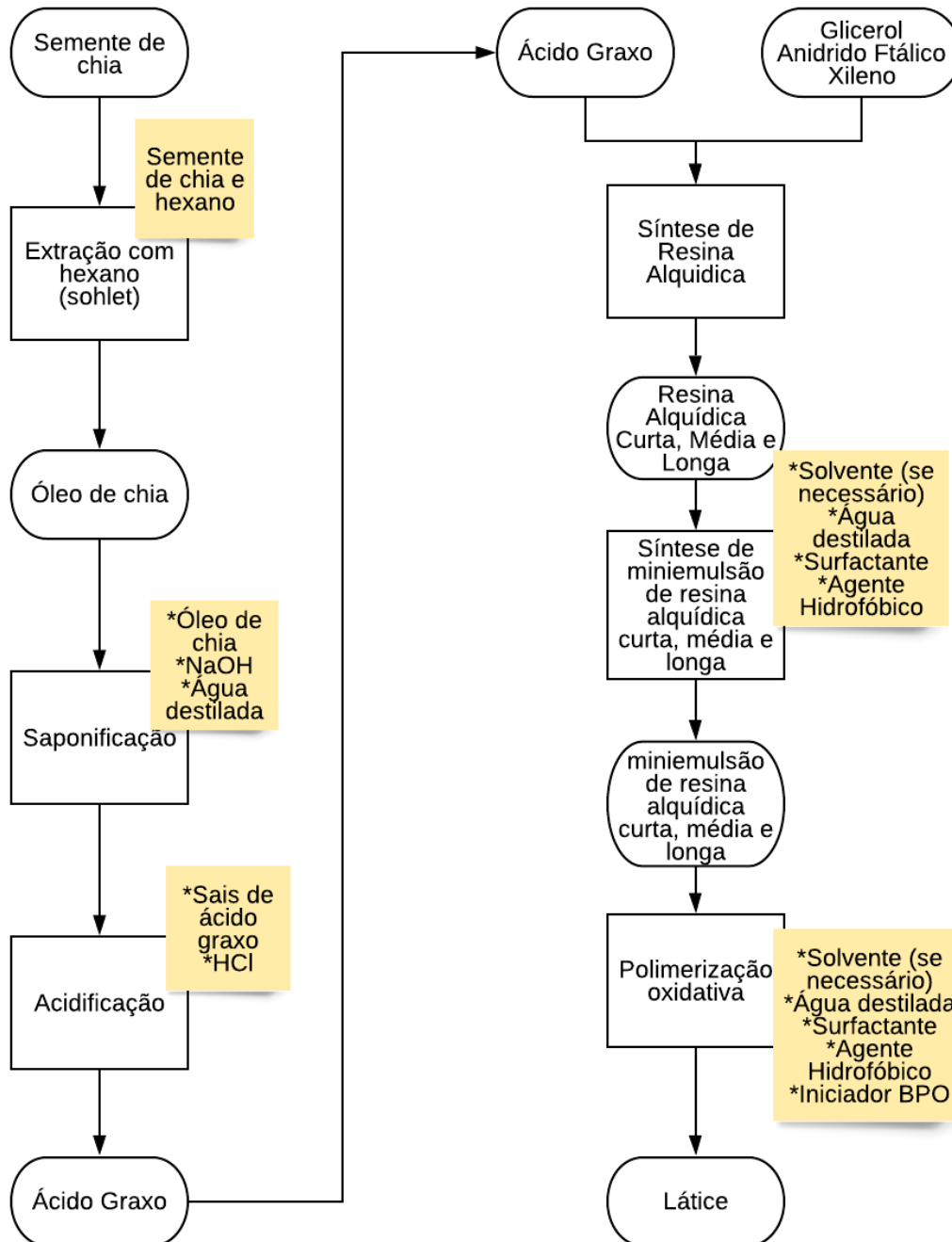


Figura 10: Formação de ligações cruzadas entre as cadeias de óleo presentes na estrutura alquílica.⁵¹

O polímero formado pela polimerização oxidativa em miniemulsão de resinas alquílicas de óleo de chia podem ser utilizados principalmente para revestimentos (tintas). É importante ressaltar que atualmente as tintas comercializadas sofrem o processo de cura ao ser aplicada no revestimento, ou seja, a oxidação acontece com o oxigênio do ar, entretanto o polímero descrito acima já sofreu o processo de cura durante a polimerização oxidativa que ocorre em miniemulsão. Como vantagem adicional, os revestimentos serão formados com maior controle de espessura e grau de cura, sem quaisquer influências de condições locais durante a aplicação, como por exemplo, temperatura e umidade, não requerendo um tempo de cura ou adição de catalisadores metálicos danosos ao meio ambiente.

3. MATERIAL E MÉTODOS

Para melhor ilustrar todos os processos e reações realizadas no presente estudo criou-se um fluxograma com todas as etapas.



Fluxograma 1 : Etapas e processos realizados no estudo.

3.1 REAGENTES UTILIZADOS

Os reagentes utilizados para extração do óleo de chia foram: semente de chia obtidas no mercado local, hexano (Dinâmica, 98,5 %) e óleo de chia (GranOil, 100%) e semente de chia obtida no mercado local. Para obtenção dos ácidos graxos (etapa saponificação e acidificação) utilizou-se NaOH (Mallinkrodt AR, 95%) e HCl (Synth, 36,5 – 38%).

Na síntese da resina alquílica utilizou-se glicerol (Dinâmica, 99,5%), anidrido ftálico (Sigma Aldrich, 99,0%) e xileno (Sigma Aldrich, 98,5%). No preparo da miniemulsão utilizou-se a resina alquílica formada (curta, média e longa), o dodecil sulfato de sódio (Reagen), hexadecano (Reagen Plus, 99%), crodamol e peróxido de benzoíla (Sigma Aldrich).

Todos os produtos químicos foram utilizados como recebidos, sem purificação adicional.

3.2 MÉTODOS UTILIZADOS

3.2.1 EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE CHIA

Durante o trabalho utilizou-se o óleo de chia de duas formas: um obtido da semente de chia utilizando um extrator (Sohxlet), utilizando hexano como solvente e obtido no mercado como óleo de chia 100% puro.

Para o processo de extração do óleo proveniente da semente de chia via técnica de Soxhlet, triturou-se 50 gramas da semente de chia no triturador (Hamilton Beach – Custom Grind Deluxe) por 2 minutos e esta amostra triturada foi colocada no papel filtro e depois dentro do extrator Soxhlet. O Soxhlet foi acoplado ao condensador e a um balão de destilação contendo 200 mL de solvente (hexano), este balão ficou submerso em um banho de óleo mineral aquecido por uma manta térmica. O sistema foi aquecido, mantendo sobre refluxo à temperatura constante de 85 °C, deixando-o solvente circular até que a solução no corpo do extrator Soxhlet adquirisse cor marrom claro (cor característica do óleo de chia).

Foi realizado o RMN da amostra onde confirmou-se a presença de ácido graxo devido às insaturações presentes. Entretanto optou-se por comprar o óleo de chia já extraído, no mercado local (Granoil), devido a grande quantidade de solvente utilizado

e ao baixo rendimento (14%): com 50 gramas de chia e 200 ml de hexano obteve-se 7 gramas de óleo de chia.

3.2.2 OBTENÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS

A obtenção de ácidos graxos foi realizada através da reação de saponificação (Figura 11) que ocorre quando um éster em solução aquosa de uma base origina um sal orgânico e um álcool. A reação foi conduzida em um béquer de 800 mL em que foram adicionados 160 mL de água destilada e 1,86 mol de hidróxido de sódio. A mistura foi aquecida a 70 °C e sob agitação mecânica (150 rpm), adicionou-se 200 g de óleo de chia por 6 horas. Em seguida, ficou em repouso durante 2 horas, a temperatura ambiente, de forma a separar as fases. Reservou-se a fase líquida contendo glicerol, que posteriormente será usado na síntese da resina alquílica e obtiveram-se os sais de ácidos graxos (Figura 11).

Após essa etapa, foi realizada a acidificação (Figura 12) dos sais de ácido graxo para a obtenção dos ácidos graxos, conforme descrito a seguir: em um béquer de 800 mL de capacidade foi preparada uma solução de 240 mL de ácido clorídrico, na razão 2:1 de água. A mistura sob agitação mecânica (150 rpm) foi aquecida a 70 °C e adicionada lentamente à fase sólida obtida da etapa anterior (sais de ácidos graxos). Após a dissolução completa do material, deixou por mais 50 minutos sob agitação constante e à mesma temperatura. Separaram-se as fases em funil de decantação.

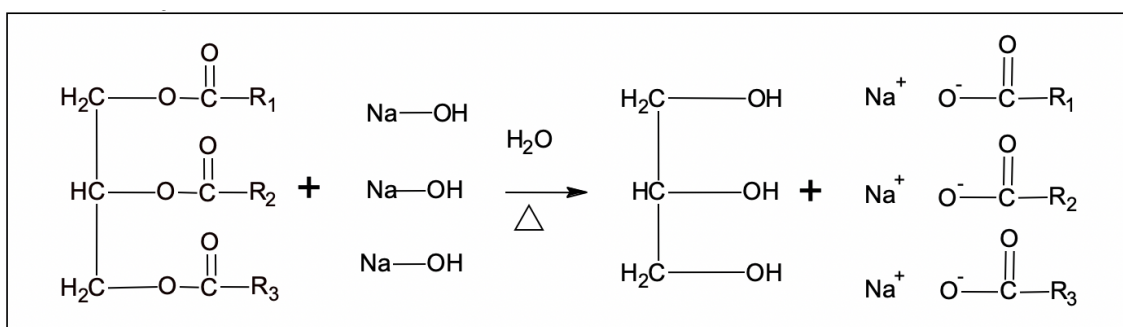


Figura 11: Reação de Saponificação.

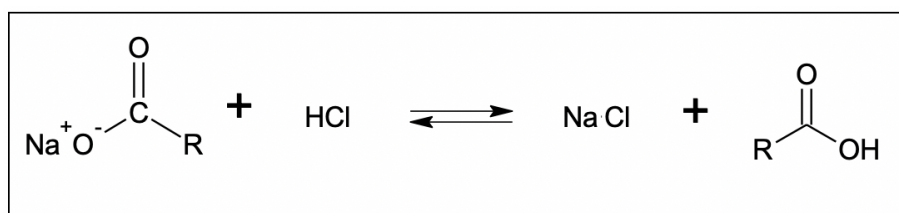


Figura 12: Reação de acidificação.

O objetivo dessa etapa é obtenção do ácido graxo livre onde as insaturações são mantidas. O ácido graxo foi conservado na geladeira, e durante todo o estudo várias reações foram feitas conforme formulação descrita acima e em um curto prazo utilizado na etapa posterior, portanto a quantidade produzida era armazenada por pouco tempo e em quantidades suficientes para as reações seguintes.

3.2.3 ESTERIFICAÇÃO

Na revisão bibliográfica, foram apresentados dois processos para a obtenção da resina alquídicica e o método aqui escolhido foi o de esterificação ou ácido graxo, ou seja, utiliza-se o ácido graxo e não o óleo *in natura*.

Neste método, a síntese das resinas alquídicicas curtas, médias e longas foi realizada em um reator de vidro de 3 bocas de total 400 mL e em uma das bocas colocou-se um termômetro, na outra colocou-se um agitador mecânico (IKA Works, Inc.) e na terceira boca colocou-se um Dean Stark previamente acoplado em um condensador com refluxo de água fria. O reator ficou submerso em um banho de óleo mineral aquecido por uma placa de aquecimento. A Figura 13 ilustra o sistema montado.

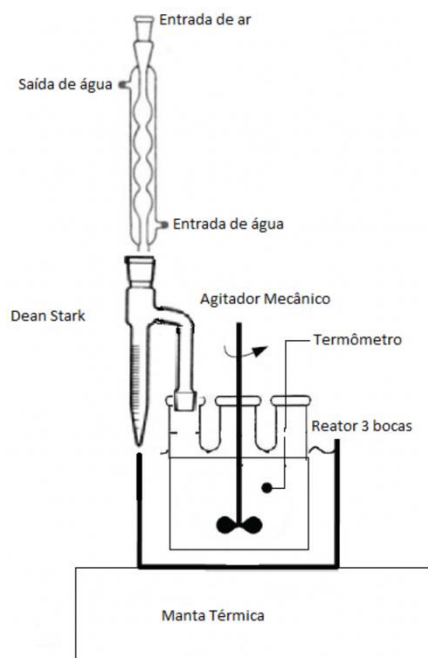


Figura 13: Aparato para síntese de resina alquídicica.

Na Tabela 5 é apresentada a quantidade usada em cada reação para a síntese de resina curta, média e longa. Considerando uma massa total de 50 gramas dos reagentes,

para a síntese da resina alquídica curta, foram adicionados ao reator 15 gramas (30% em peso) de ácido graxo e aqueceu-se até atingir a temperatura de 120 °C, após atingir esta temperatura, adicionou-se 14 gramas (28% em peso) de glicerol aumentando a temperatura até 140°C e somente após 20 minutos que esta temperatura foi alcançada, adicionou-se 21 gramas de anidrido ftálico, a reação foi novamente aquecida até atingir 170°C quando se adiciona 3% em peso de xileno conforme mostrado na Figura 14 abaixo . O xileno é utilizado como reagente de arraste para a remoção da água formada durante a reação e para que a reação se desloque no sentido dos produtos (resina alquídica). Nessa reação o anidrido ftálico (mais reativo) reage preferencialmente com as hidroxilas primárias do glicerol e os ácidos graxos reagem com as hidroxilas secundárias, portanto o crescimento da cadeia é determinado pelas posições relativas a hidroxila primária

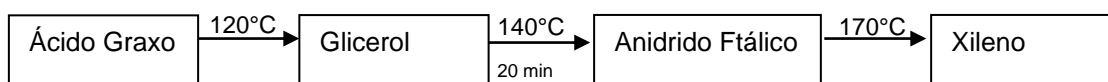


Figura 14: Processo de síntese da resina alquídica

Alíquotas de 0,1 grama foram retiradas do sistema a cada 20 minutos, após uma hora do início da reação e solubilizadas com 6 ml de metanol, e titulados com KOH 0,1M utilizando-se o indicador fenolftaleína como indicador do ponto de neutralização. Com a quantidade do volume de KOH utilizado para neutralizar a solução, calculou-se o índice de acidez (norma ASTM D1639) e a reação só foi finalizada, quando a alíquota retirada atingiu o índice de acidez igual ou próximo de 10mg KOH.g-1., valor teórico considerado para que ocorra a reação entre os grupos reativos.

Durante a reação de esterificação, ocorre o consumo da funcionalidade carboxílica para a formação do éster, portanto o índice de acidez do produto diminuiu com o decorrer da reação indicando o grau de conversão da polimerização (indica equivalentes ácidos por massa da amostra).

Quando o índice de acidez desejado é atingido, retira-se a resina formada do reator deixando a secar a temperatura ambiente e descarta-se a água coletada no Dean Stark.

Analogamente ao experimento acima, também foram sintetizadas resinas médias e longas, de acordo com as proporções abaixo (% em massa), seguindo a formulação apresentada na Tabela 5.

Tabela 5: Formulação da resina alquílica curta, média e longa.

Tipo de Resina	Ácido Graxo (%)	Glicerol (%)	Anidrido Ftálico (%)
Curta	30	28	42
Média	43	23	34
Longa	64	16	20

3.2.4 MINIEMULSÃO

Em um béquer de 100 mL e à temperatura ambiente, mistura-se lentamente com um bastão de vidro, a resina alquílica (curta, média ou longa), o solvente (quando necessário), a água destilada e o SDS (dodecilsulfato de sódio) e, por último, o agente hidrofóbico (crodamol ou hexadecano)⁵² nas proporções indicadas nas Tabela 6 a 8. As amostras foram levadas para dispersão utilizando um ultrasonificador (Ultrasonic Processor – Cole Parmer). A dispersão de cada amostra foi realizada durante 6 minutos, com pausa de 30 segundos a cada 3 minutos e, na amplitude de 70% ou 80% à temperatura ambiente.

O xileno e o *mineral spirits* são os solventes mais utilizados na indústria de tintas²³, ambos possuem baixo teor de enxofre e alto grau de solvência em resina alquílica. Surfactante e agente hidrofóbico foram adicionados evitando a coalescência e degradação difusional, respectivamente.

A proporção de agente hidrofóbico adicionado é 3% em massa da resina e o surfactante depende da temperatura e da quantidade de solução, 25°C.

Tabela 6: Formulações para a síntese de miniemulsão a partir da resina alquílica curta.

Ensaio	Solvente (g)	Água destilada (mL)	Resina Alquílica (g)	Surfactante – SDS (g)*	Hidrofobo (g)	Potência Sonicador (%)
1	9 ^a	20	6	0,05	0,18 ^c	70
2	9 ^a	20	6	0,05	0,18 ^d	70
3	9 ^b	20	6	0,05	0,18 ^c	70
4	9 ^b	20	6	0,05	0,18 ^c	80

* Considerando CMC de 2,4 g/L a 25 °C
^aXileno; ^bMineral Spirit; ^cHexadecano; ^dCrodamol

Tabela 7: Formulações para a síntese de miniemulsão a partir da resina alquídica média.

Ensaio	Solvente (g)	Água destilada (mL)	Resina Alquídica (g)	Surfactante – SDS (g)*	Hidrofobo (g)	Potência Sonicador (%)
5		20	6	0,05	0,18 ^c	70
6		20	6	0,05	0,18 ^d	70
7	9 ^a	20	6	0,05	0,18 ^c	70
8	9 ^b	20	6	0,05	0,18 ^d	70
9	9 ^b	20	6	0,05	0,18 ^c	70

* Considerando CMC de 2,4 g/L a 25 °C
^aXileno; ^bMineral Spirit; ^cHexadecano; ^dCrodamol

Tabela 8: Formulações para a síntese de miniemulsão a partir da resina alquídica longa.

Ensaio	Solvente (g)	Água destilada (mL)	Resina Alquídica (g)	Surfactante – SDS (g)*	Hidrofobo (g)	Potência Sonicador (%)
10		20	6	0,05	0,18 ^c	70
11		20	6	0,05	0,18 ^d	70

* Considerando CMC de 2,4 g/L a 25 °C
^aXileno; ^bMineral Spirit; ^cHexadecano; ^dCrodamol

Os ensaios acima foram caracterizados pelo espalhamento dinâmico de luz (DLS) para obtenção do diâmetro médio e a distribuição do tamanho das gotas formadas na miniemulsão.

3.2.5 POLIMERIZAÇÃO OXIDATIVA

Com a obtenção da miniemulsão estável passou-se para a etapa seguinte: polimerização oxidativa.

Na polimerização oxidativa (Tabela 9), utilizaram-se as formulações das miniemulsões (Tabela 6 a 8) que mostraram estabilidade, acrescentando-se o iniciador e de acordo com a temperatura a qual o sistema será submetido, ou seja, o valor do surfactante apresentou pequenas variações de acordo com a temperatura utilizada (80°C ou 90°C) considerando a concentração micelar crítica (CMC) do SDS.^{52, 53} A quantidade de agente hidrofóbico é 3% do valor em massa da resina alquídica, e a quantidade de peróxido de benzóila é 3% em massa da fase orgânica. Essa etapa acontece em um reator

fechado com adição de oxigênio e com controle de temperatura, pressão e rotação (Figura 15)

É importante ressaltar que uma vez testada a estabilidade da miniemulsão, utilizou-se as mesmas formulações e não necessariamente as mesmas reações que passaram pelo teste de estabilidade, portanto a estabilidade só foi analisada uma única vez, replicando posteriormente as reações sem medida do diâmetro médio de gotas.

O iniciador escolhido foi o BPO (peróxido de benzofila) devido ao seu valor de decomposição e meia vida que a 80°C é de 3,8 horas. O aumento da temperatura eleva a taxa de decomposição do iniciador. O provável mecanismo de decomposição do iniciador pode ser analisado na sua eficiência pela decomposição dos constituintes da polimerização e da temperatura do processo. A alta eficiência desse agente iniciador se dá pelo tamanho do radical derivado do BPO, como o mesmo é considerado pequeno, então eleva o coeficiente de difusão mútua aumentando a mobilidade dos radicais.

Tabela 9: Formulações das miniemulsões utilizadas nas polimerizações oxidativas.

	Ensaio	Resina (g)	Água destilada (mL)	Surfactante /SDS (g)	Agente Hidrofóbico/hexadecano (g)	BPO (g)	Solvente/xileno (g)	Temperatura (°C)	Pressão (bar)
Resina Curta	1A	6	20	0,08	0,18	0,45	9	80	1
	1B	6	20	0,08	0,18	0,45	9	80	3
	1C	6	20	0,1	0,18	0,45	9	90	1
	1D	6	20	0,1	0,18	0,45	9	90	3
Resina Média	2A	6	24	0,1	0,18	0,19	sem solvente	80	1
	2B	6	24	0,1	0,18	0,19	sem solvente	80	3
	2C	6	24	0,12	0,18	0,19	sem solvente	90	1
	2D	6	24	0,12	0,18	0,19	sem solvente	90	3
Resina Longa	3A	6	20	0,08	0,18	0,19	sem solvente	80	1
	3B	6	20	0,08	0,18	0,19	sem solvente	80	3
	3C	6	20	0,1	0,18	0,19	sem solvente	90	1
	3D	6	20	0,1	0,18	0,19	sem solvente	90	3

As miniemulsões formadas são adicionadas ao reator (Figura 15) que é acoplado a uma manta térmica (1) e vedado (2). Com o reator fechado, liga-se o sistema (3), temperatura e pressão são ajustadas (4) conforme Tabela 9. Primeiramente inicia-se o aquecimento da miniemulsão até a temperatura desejada (80°C ou 90°C), após atingir a temperatura, o fluxo de oxigênio (5) é liberado até atingir a pressão (1bar ou 3 bar). Assim que o sistema alcança a temperatura, mantém-se o reator fechado por 4 horas e somente após esse tempo retira-se uma alíquota para caracterização por espectro de

RMN. O sistema foi submetido a uma agitação constante de 350 rpm.

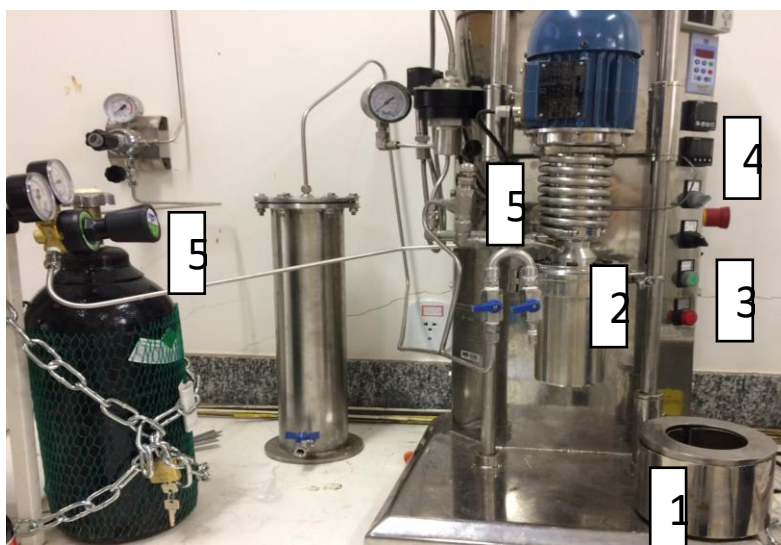


Figura 15: Reator de Alta pressão utilizado na polimerização oxidativa.

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 ÍNDICE DE ACIDEZ

Técnica utilizada para verificar a existência de ácidos graxos em óleos, gorduras, resinas, pois determina a quantidade de ácido presente em 1 g de óleo através da titulação ácido-base com solução padrão. A medida é expressa em MG KOH/g de óleo.

Para a titulação ácido-base utilizou-se solução padrão (0,1 M) e indicador fenolftaleína. As amostras (0,1 grama) de resinas foram solubilizadas em 6 mL de etanol. O ponto de viragem acontece quando há mudança na coloração da solução para rosa . O índice de acidez é calculado de acordo com a fórmula abaixo:

$I = M \times V \times 56,1 / m$, onde:

I = índice de acidez (mg KOH / g de óleo)

M = molaridade da solução-padrão (0,1 M – com precisão de 4 casas decimais)

V = Volume de base gastos na titulação (mL)

56,1 = massa molar do KOH (g/mol)

M = massa de resina medida (g)

3.3.2 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

Os espectros de RMN foram gerados pelo equipamento de RMN Varian Mercury Plus M300 MHz da Varian Instrumentse equipado com uma sonda para tubos de 54 milímetros e que opera a 300 MHz. As amostras, cerca de 20 mg, foram preparadas com 1 mL de clorofórmio deuterado (CDCl₃), utilizando tetrametilsilano (TMS) como padrão interno. Todos os espectros foram adquiridos a 25 °C.

3.3.3 ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ (DLS)

Para a determinação do diâmetro médio e a distribuição do tamanho de partícula da resina e do polímero, utilizou-se o equipamento Zeta Potential (Model 90Plus, Brookhaven Instruments Corporation, Holtsville, USA). Para a análise realizou-se a dispersão direta de 1 gota da amostra em aproximadamente 3 mL de água destilada, transferida para uma cubeta de poliestireno.

3.3.4 CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL (GPC)

Para a determinação das distribuições de massa molar (MMD), massas molares médias (M_w e M_n) e a dispersão da massa molar das resinas, utilizou-se um cromatógrafo líquido de alta eficiência (Malvern Instruments – Viscotek Rimax) equipado com um detector refratométrico (RID-10A), desgaseificador em linha, bomba (LC-20AD), amostrador automático e forno (CTO-20A) com um loop de injeção de 100 μ L, três colunas de separação (GPC-803, CGC-804 e GPC-805), utilizando tetrahydrofurano(THF) como fase móvel, a 40 °C e em uma fluxo de 1 mL·min⁻¹.

Antes da injeção, as soluções foram previamente preparadas (2 mg de amostra/ 2 mL de THF) e filtradas em membranas de acetato de celulose de tamanho de poro 0,45 μ m. A curva de calibração foi construída usando padrões de poliestireno (PS) com massa molar média na faixa de 2.5×10^3 g mol⁻¹ a 1.35×10^6 g mol⁻¹ e dispersão de massa molar com valores próximos a 1.0.

3.3.5 CROMATOGRAFIA GASOSA

Para a identificação e quantificação dos ácidos graxos presentes na amostra de óleo de chia utilizou-se um cromatógrafo Schimadzu GC – 2010 equipado com detector

de ionização de chama. A amostra de óleo foi caracterizada por análises através de métodos normatizados pela AOCS (American Oil Chemists Society) e EN (European Norm). O gás de arraste utilizado foi o nitrogênio e coluna capilar Rtx-5MS, 30 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro interno. As temperaturas do injetor e do detector foram fixadas em 240 °C e 250 °C, respectivamente. A programação de temperatura no forno foi a mesma utilizada nas análises por CG-EM. Uma quantidade de 10 mg das amostras foi diluída em 1 mL de diclorometano, sendo injetado 1 µL da mistura.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são mostrados os dados obtidos das caracterizações que comprovaram a existência de grande concentração de ácido linolênico e linoléico no óleo de chia, cujas insaturações presentes são essenciais para a etapa da polimerização oxidativa.

Com o óleo de chia sintetizou-se as resinas alquídicas que foram utilizadas na formação síntese das miniemulsões estáveis e que em reator foram polimerizadas (polimerização oxidativa).

O polímero formado através da reação oxidativa em miniemulsão de resinas alquídicas de óleo de chia para uso principalmente como revestimentos, caracterizado pela redução ou até mesmo eliminação de solventes e a base de óleo vegetal, que é um fonte renovável com baixos níveis de emissão de compostos orgânicos voláteis (COVs).

4.1 ÓLEO DE CHIA E ÁCIDO GRAXO

Com óleo de chia, realizou-se a análise de cromatográfica gasosa para identificação e quantificação dos ácidos graxos presentes e, obtiveram os seguintes resultados (Tabela 10):

Tabela 10: Cromatografia Gasosa do óleo de chia.

Composição	Concentração (%)
Palmítico	6%
Esteárico	2%
Eláidico	5%
Oléico	1%
Linoléico	20%
Gama-Linolênico	0%
Linolênico	65%

Baseado nos resultados obtidos certificou-se que se tratava de óleo de chia devido à quantidade de ácidos graxos poli-insaturados presentes em maior proporção, como o ácido linolênico, que se está entre 60% e 68%^{33, 54, 55} e a quantidade de ácido

linoléico que está entre 17% e 26%.^{34, 54}

Com o óleo de chia realizou-se a etapa de esterificação e acidificação para a obtenção de ácidos graxos. Com os ácidos graxos obtidos analisaram-se os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C , que comprovaram a existência de insaturações (característica do ácido linoléico e linolênico) e a presença de grupos funcionais característicos dos ácidos graxos.

A Figura 16 apresenta o espectro de RMN de ^1H , indicando a atribuição dos sinais aos núcleos de hidrogênio na estrutura dos ácidos graxos obtidos.

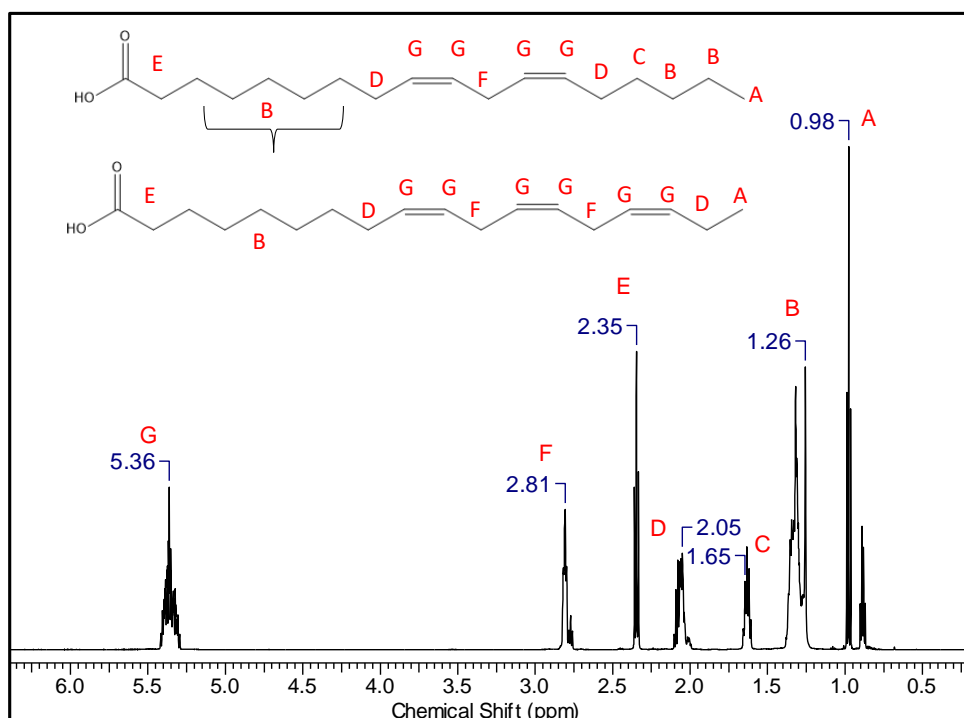


Figura 16: RMN ^1H dos ácidos graxos.

O sinal **A** em $\delta 0,98$ ppm é referente aos hidrogênios da metila (R-CH_3), o sinal **B** em $\delta 1,26$ ppm é atribuído aos hidrogênios de grupos metileno das cadeias alifáticas ($\text{R-CH}_2\text{-R}$), assim como sinal **C** ($=\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$) em $\delta 1,65$ ppm, o sinal **D** em $\delta 2,35$ ppm ($=\text{CH-CH}_2\text{-}$) e o sinal **F** ($\text{C}=\text{C-CH}_2\text{-}$) em $\delta 2,81$ ppm. Os sinais C, D e F se diferenciam pela distância do hidrogênio em relação à dupla ligação, pois prótons ligados a carbonos de duplas possuem blindagem relativamente alta, devido à alta densidade eletrônica das ligações π , e absorvem energia num campo magnético mais alto.

O sinal **G** em $\delta 5,36$ ppm corresponde aos hidrogênios ligados aos carbonos que

formam duplas ligações ($\text{H}_2\text{-C}=\text{C-H}_2$) e o sinal **E** em $\delta 2,81$ ppm é referente aos hidrogênios ligados ao grupo carboxílico (HO-CO-CH_2).

Analogamente realizou-se a análise de RMN ^{13}C dos ácidos graxos, como mostra a Figura 15.

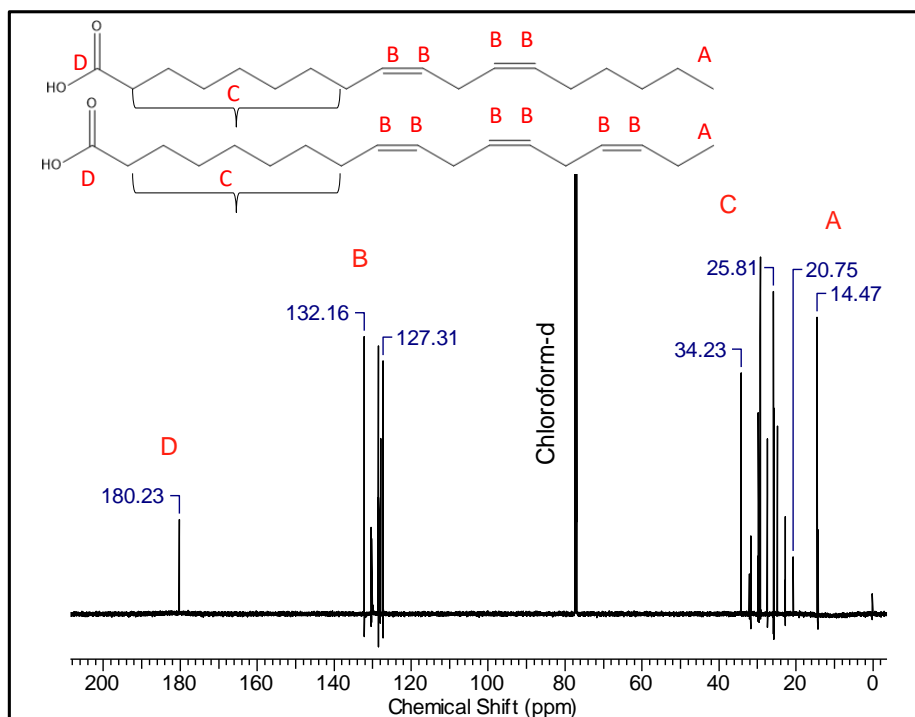


Figura 17: RMN ^{13}C dos Ácidos Graxos.

O sinal **A** em $\delta 14,47$ ppm é referente aos carbonos do final da cadeia ($-\text{CH}_3$) o sinal **B** $\delta 127,31-132,16$ ppm esta relacionado com os carbonos insaturados ($-\text{HC}=\text{CH}-$), o sinal **C** em $\delta 20,75 -34,23$ ppm é atribuído aos carbonos saturados da cadeia alifática e o sinal **D** em $\delta 180,23$ ppm aos carbonos do ácido carboxílico (R- COOH).

4.2 SÍNTESE DA RESINA ALQUÍDICA

A partir dos ácidos graxos obtidos da etapa anterior sintetizou-se resina alquídica curta, média e longa que diferenciam entre si pela quantidade de ácido graxo em sua composição conforme descrito na Tabela 5.

Assim como realizado no ácido graxo, análises dos espectros de RMN ^1H e ^{13}C , também foram realizadas para as resinas sintetizadas com o objetivo de identificar a

presença de insaturações, assim como informações sobre os grupos funcionais presentes.

A diferença entre as resinas alquídicas, curtas, médias e longas está no tamanho da cadeia formada (Figura 19), de forma que, quanto maior a quantidade de óleo ou ácido graxo utilizado maior o tamanho da cadeia alifática insaturada, ou seja, as resinas alquídicas longas possuem um grande teor em óleo secante; os de cadeia média possuem menor teor em óleo secante, porém em quantidades superiores quando comparadas com as resinas alquídicas curtas.

O agente limitante na síntese de resina curta e média é o óleo vegetal no caso o óleo de chia enquanto síntese de resina alquídica longa o agente limitante é o anidrido ftálico, considerando uma reação estequiometria de 1:1:1 mol de óleo/póliol e poliálcool.

Caracterização das resinas alquídicas por RMN ¹H:

As sínteses das resinas alquídicas curta, média e longa foram confirmadas por meio da análise de espectros de RMN ¹H que está ilustrado na Figura 18. Tanto o espectro de RMN ¹H da resina curta (Figura 18 (A)), da resina média (Figura 18(B)) e da resina longa (Figura 18(C)) apresentaram picos semelhantes indicativos da presença de insaturações, de hidrogênios ligados ao anel aromático e ao carbono adjacente ao éster, além de confirmarem a presença de grupos metileno da cadeia alifática.

No espectro de RMN ¹H da resina alquídica curta, média e longa representados na Figura 20, são observados deslocamentos químicos conforme segue: o sinal **A** em δ 0,99 ppm é referente aos hidrogênios da metila (R-CH₃), o sinal **B** em δ 1,24 – 1,26 ppm é atribuído aos hidrogênios de grupos metileno das cadeias alifáticas (R-CH₂-R), o sinal **C** em δ 7,55 – 7,58 ppm aos hidrogênios ligados ao anel aromático, o sinal **D** em δ 5,37 ppm corresponde aos hidrogênios ligados aos carbonos que formam duplas ligações (H₂-C=C-H₂). O sinal **E** em δ 3,73 - 4,15 ppm é referente aos hidrogênios ligados ao carbono adjacente ao éster, o sinal **F** em δ 2,05 - 2,19 ppm aos hidrogênios desblindados pela anisotropia do grupo C=O adjacente (-C(CH₂-C=O-R) e o sinal **G** em δ 2,34 – 2,81 ppm aos hidrogênios do grupo metileno das cadeias alifáticas próximo a instauração (C=C-CH₂-).

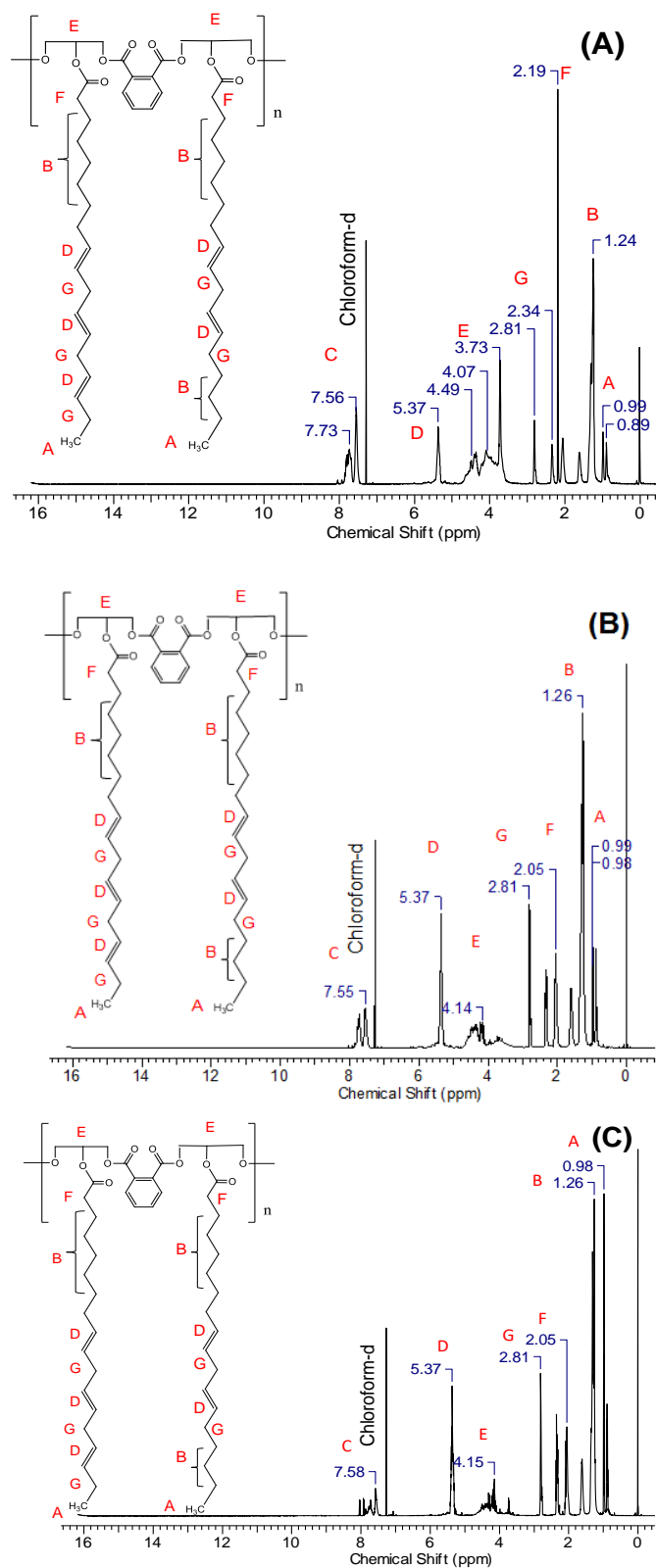


Figura 18: Espectros de RMN¹H da resina curta (A) e média (B) e longa (C) contendo a estrutura molecular de seus principais constituintes, bem como a respectiva demarcação dos picos em relação aos hidrogênios da estrutura.

Os três espectros são semelhantes demonstrando a presença de insaturações. As diferenças entre eles estão no tamanho da cadeia. A quantidade de ácido graxo presente

na composição da resina alquídica longa é maior que na média e curta conforme evidenciado na Figura 19 e o deslocamento em δ 5,37 ppm é mais intenso na resina longa e a integral 0,13 confirma o maior número de prótons ligados ao carbono que formam as duplas ligações.

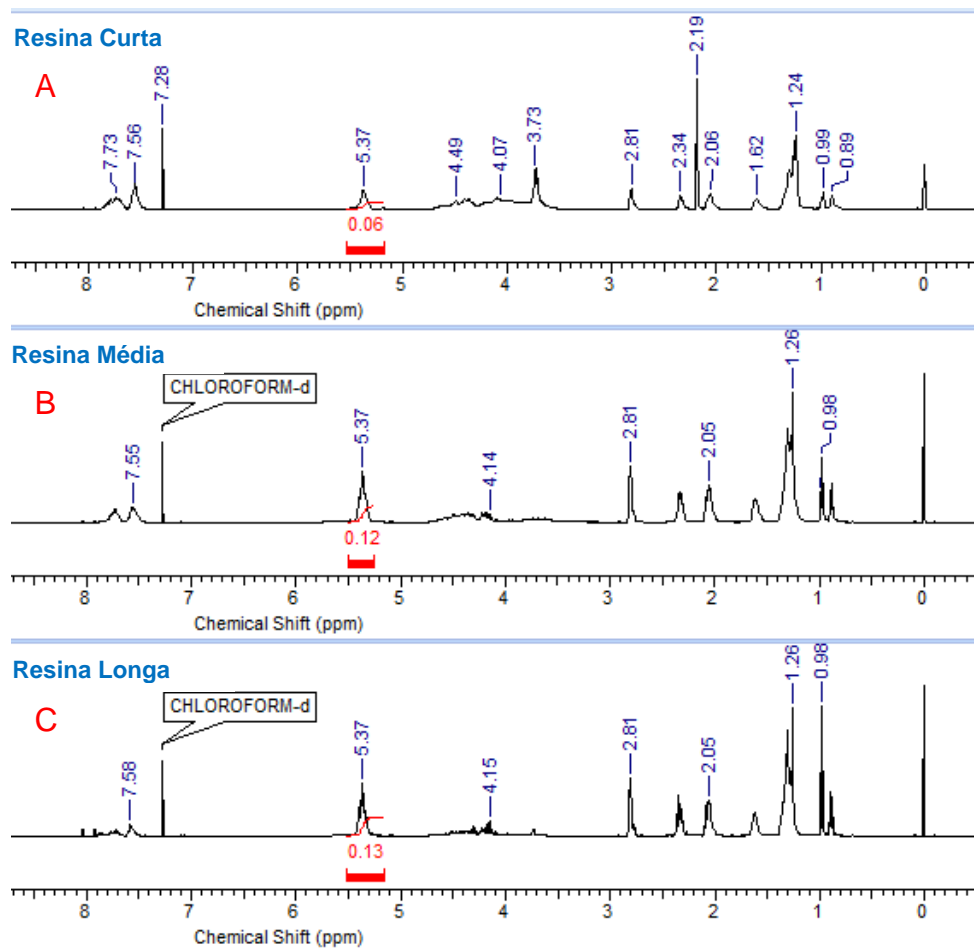


Figura 19: Espectro de RMN ^1H resina curta (A), média (B) e longa (C).

Caracterização das resinas alquídicas por RMN ^{13}C :

A síntese das resinas alquídicas curta, média e longa também foram confirmadas por meio da análise de espectros de RMN ^{13}C que está ilustrado na Figura 20 Tanto o espectro de RMN ^{13}C da resina curta (A), da resina média (B) e da resina longa (C) apresentou picos semelhantes indicativos da presença de carbonos saturados da cadeia alifática, insaturados, carbonos ligado ao grupo carbonila.

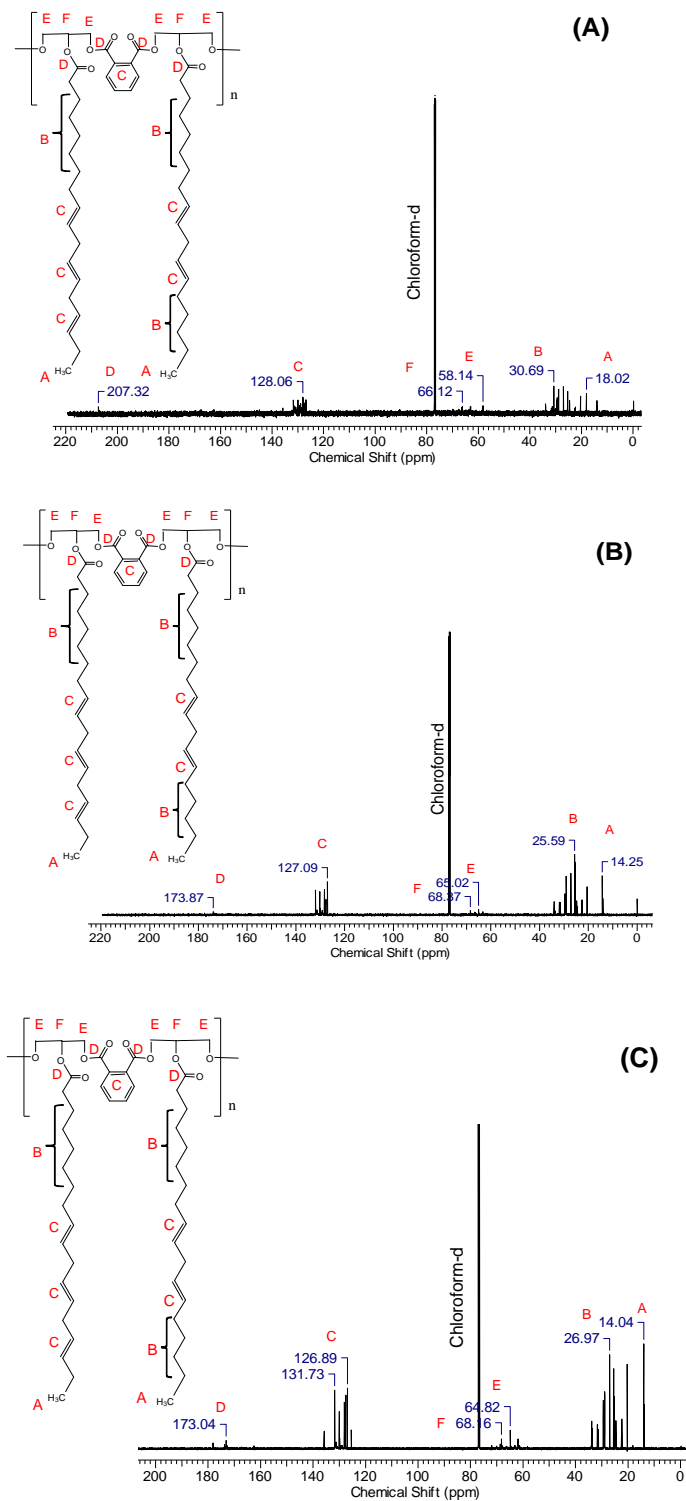


Figura 20: Espectros de (^{13}C – RMN) em DCCl_3 da Resina Curta (A) e Média (B) e longa (C) contendo a estrutura molecular de seus principais constituintes, bem como a respectiva demarcação dos picos em relação aos carbonos da estrutura.

No espectro de RMN ^{13}C da resina alquídica curta, Figura 20(A), são observados deslocamentos químicos nas faixas descritas abaixo:

O sinal A em $\delta 14,04$ - $18,02$ ppm é referente aos carbonos do final da cadeia

(CH₃), o sinal **B** em δ25,59 – 30,69 ppm é atribuído aos carbonos saturados da cadeia alifática (-C-CH₂-C-), o sinal **C** δ 127,09 – 131,73 ppm aos carbonos insaturados (-HC=CH-), o sinal **D** em δ173,04 - 207,32 ppm esta relacionado com os carbonos ligados a cetona C=O (-R₂C=O), o sinal **E** δ58,14 -65,02 ppm e o sinal **F** δ66,12 – 68,37 ppm aos carbonos saturados sp³ ligados ao oxigênio e que sofrem os efeitos da eletronegatividade (-R₂C=O).

Os três espectros das resinas são semelhantes (Figura 21), entretanto a integral da resina longa no deslocamento próximo a 128 evidencia um número maior de carbono ligado a insaturações, o que era previsto, pois a composição de ácido graxo na resina alquídic longa é maior que na média e curta

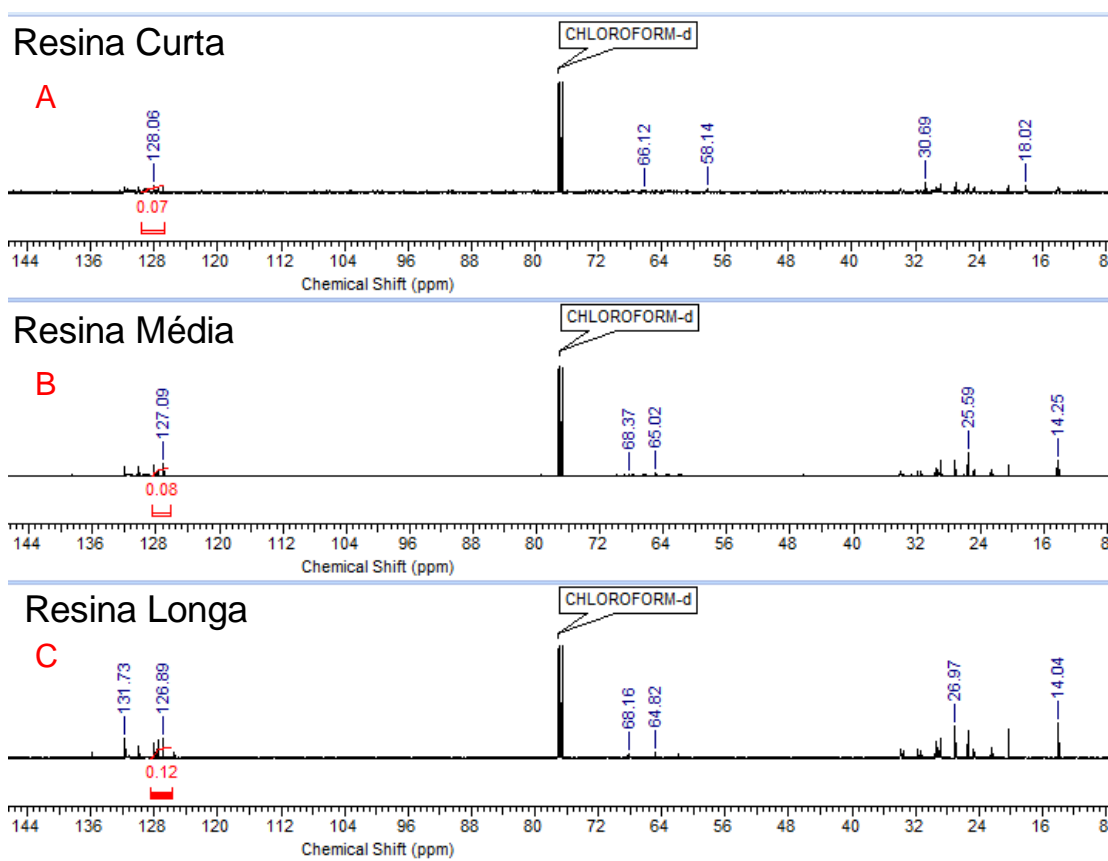


Figura 21: Espectro de RMN 13C resina curta (A), média (B) e longa (C)

Caracterização das resinas alquílicas por GPC:

Comparando os dados fornecidos pelo GPC da resina curta, média e longa (Figura 22) e considerando que a resina curta é sintetizada com 23% em peso de ácido graxo, a resina média com 43% e a resina longa com 64% em peso dos reagentes, conclui-se que o GPC da resina curta possui uma curva mais larga quando comparado

às outras resinas, pois todo o ácido graxo foi consumido e, a resina longa possui um pico mais intenso no início caracterizado pelo excesso de ácido graxo na reação.

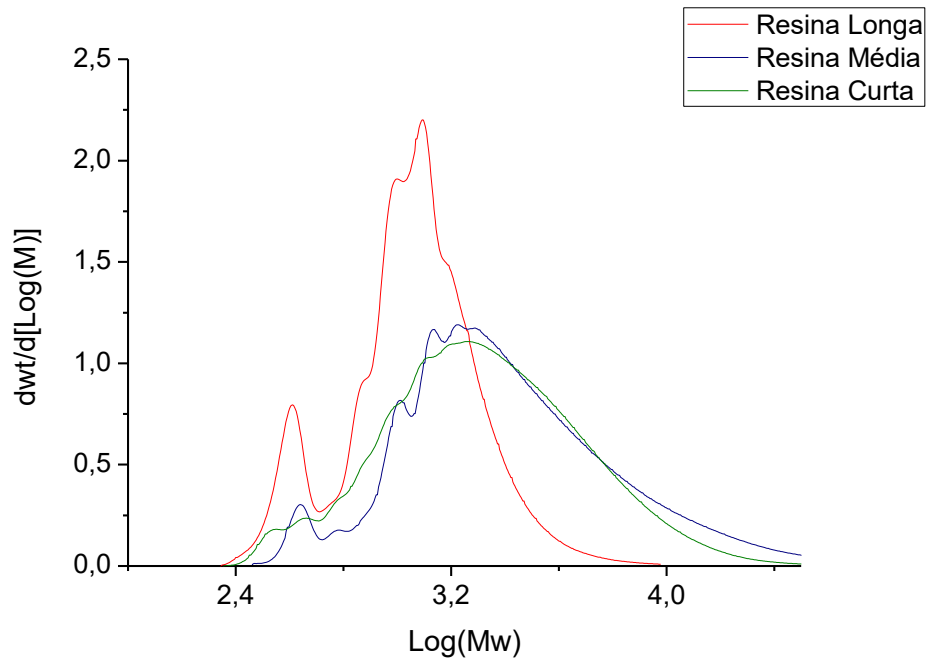


Figura 22: GPC da resina curta, média e longa

A resina curta e média tiveram valores superiores de massa molar média em massa (Mw), de massa molar média em número (Mn) e de dispersão de massa molar (D_M), Tabela 11, quando comparadas a resina longa, o que era esperado, pois o teor de óleo/ácido graxo utilizado na síntese das resinas curtas e médias são inferiores a da resina longa. A pequena diferença observada entre a massa molar ponderal, a massa molar média e a dispersão molar entre as resinas curtas e médias se deve possivelmente à proporção poli-álcool-ácido dibásico, ou seja, devido a natureza da formulação.

A dispersão de massa molar D_M (M_w/M_n) é uma medida do espalhamento da distribuição de tamanhos das cadeias poliméricas, quanto maior a variação maior será a dispersão de massa molar. Além disso valores de D_M próximos a 2 indicam que ocorreu a reação de transesterificação⁵⁶.

Tabela 11: Dados do GPC das resinas.

Resina	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	\bar{D}_M
Curta	1508	3054	2,0
Média	1798	4719	2,6
Longa	962	1337	1,4

4.3 MINIEMULSÕES

Foram testadas e avaliadas várias miniemulsões com e sem solvente com o objetivo de obter miniemulsões com estabilidade coloidal, medida através da análise por espalhamento dinâmico de luz. Esta condição é fundamental para estabelecer parâmetros operacionais que permitam a formação de latices poliméricos com elevada estabilidade coloidal, condição requerida para etapa de formação de nanopartículas poliméricas via polimerização oxidativa.

Os estudos de estabilidade se baseiam na avaliação da preservação do diâmetro médio das gotas e de sua distribuição de tamanho ao longo do tempo, como resultado de uma combinação adequada entre surfactante, coestabilizador, além do procedimento de dispersão (mecânica ou ultrasônico).

4.3.1 Miniemulsão de resina alquídica curta

Vários experimentos foram realizados utilizando a resina curta como reagente, alterando o tipo de solvente (xileno ou mineral spirits) e o agente hidrofóbico (hexadecano ou crodamol). O xileno e o mineral spirits são os solventes mais utilizados na indústria de tintas²³, ambos possuem baixo teor de enxofre e alto grau de solvência em resina alquídica e a escolha do agente hidrofóbico foi baseado no estudo de Chen e colaboradores⁵², que confirmaram que o hexadecano e o crodamol possuem propriedades térmicas semelhantes. Padronizou-se a quantidade de surfactante utilizada sempre próxima a CMC (concentração micelar crítica) para evitar formação de micelas.

Comparando os solventes *mineral spirits* e xileno referentes aos ensaios 1 e 3 (Tabela 6), observou-se que a estabilidade aconteceu no ensaio 1. Nos dois ensaios utilizou-se DLS (dodecilsulfato de sódio como surfactante) e hexadecano, respectivamente, como agente hidrofóbico (coestabilizador). O ensaio 3 está

representado pela letra A (gráfico à esquerda) e o ensaio 1 pela letra B à direita (Figura 23), a diferença entre a curva preta e vermelha é de aproximadamente 90 dias.

Durante esses 90 dias, no ensaio 1 (B), o diâmetro médio das partículas pouco se alterou o que comprova que o composto se manteve estável durante esse tempo, o diâmetro médio da partícula aumentou de 284,9 nm para 302,4 nm, uma variação de 6% em três meses enquanto no ensaio 3 (A) o diâmetro aumentou de 473 nm para 547 nm, uma variação de 15 % (Figura 23).

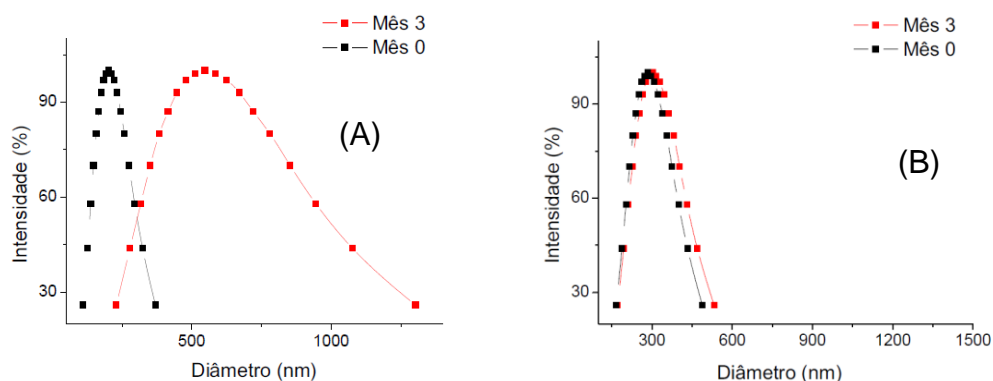


Figura 23: A miniemulsão de resina alquídica curta se mostrou estável com diâmetros médios uniformes quando se utilizou xileno em sua formação (B) pois com mineral spirit (A) o diâmetro médio das partículas oscilou muito em 3 meses.

Visualmente o mineral spirits também não demonstrou conferir alta solubilidade a resina, como pode ser visto na Figura 24. Mesmo o mineral spirits não demonstrando ser um bom solvente para a resina alquídica, outro ensaio foi realizado aumentando-se a amplitude do ultrasonificador de 70% (ensaio 3) para 80% (ensaio 4).

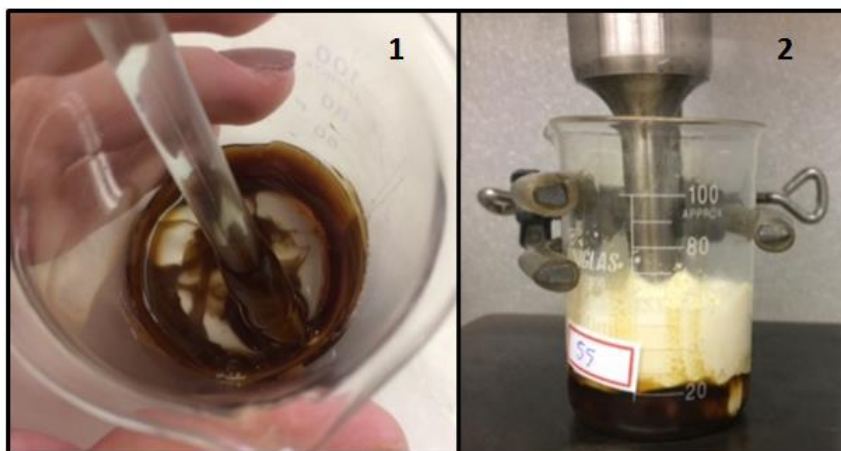


Figura 24: A esquerda (1) mostra a resina curta e o *mineral spirits* (baixa solubilidade) e a direita (2) tem se a miniemulsão no ultrasonificador.

O aumento da amplitude do ultrasonificador de 70% (ensaio 3) para 80% (ensaio 4) não garantiu a estabilidade da molécula durante o intervalo entre as medidas (90 dias). O ensaio 3 está representado pela letra A (gráfico à esquerda) e o ensaio 4 pela letra B à direita (Figura 25). No ensaio 3 (A), o diâmetro médio da partícula aumentou de 473 nm para 547 nm, uma variação de 15 % em três meses enquanto no ensaio 4 (B) o diâmetro aumentou de 441,1 nm para 580,5 nm, uma variação de 32 %.

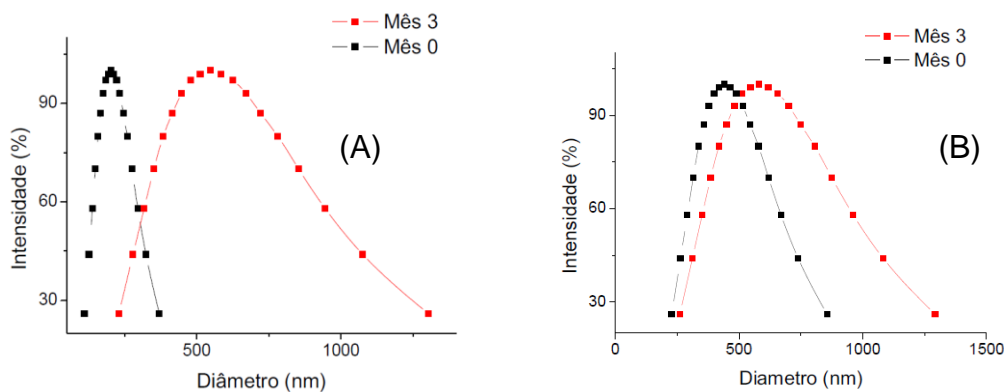


Figura 25: A miniemulsão (A) com o sonicador na potência de 70% e a miniemulsão (B) com o sonicador na potência de 80%. Embora (B) apresente mais uniformidade no diâmetro quando comparado a (A), não se pode afirmar que a miniemulsão está estável.

Com isso, conclui-se que o xileno é o melhor solvente para solubilizar a resina curta em miniemulsão, dando origem a nano gotas com diâmetros uniformes e miniemulsão com estabilidade coloidal.

Com a escolha do xileno como solvente, realizou-se outros ensaios alterando o agente hidrofóbico (hexadecano ou crodamol). O ensaio 2 representado pela letra A (Figura 26) utilizou-se o xileno como solvente e o Crodamol como agente hidrofóbico, e o ensaio 1 representado pela letra B foi realizado com xileno e hexadecano. As proporções exatas de todos os reagentes utilizados podem ser consultadas na Tabela 6.A diferença entre as medidas é de 90 dias.

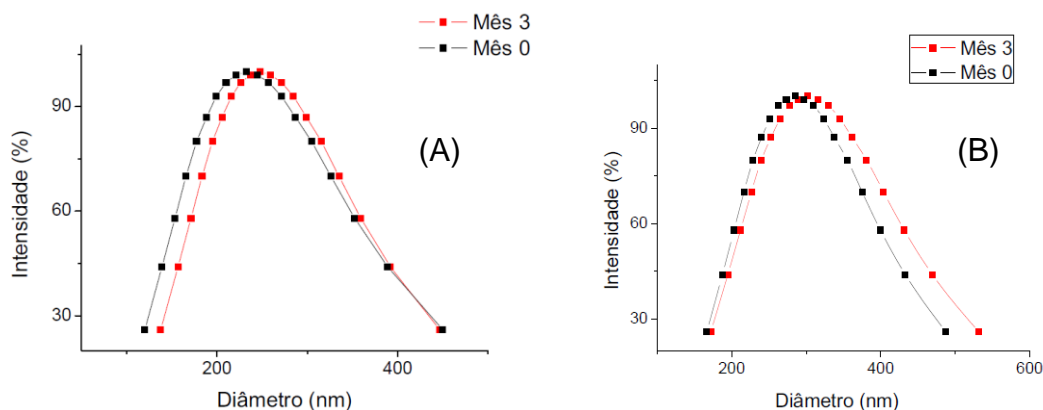


Figura 26: A miniemulsão de resina alquídica curta se mostrou estável em três meses utilizando tanto o agente hidrofóbico crodamol (A) quanto o agente hidrofóbico hexadecano (B).

Os dois ensaios (Figura 26) apresentaram uma pequena variação no diâmetro médio após o período de 90 dias, ou seja, demonstraram estabilidade coloidal conclui-se que, para efeito de estabilidade, pode-se usar tanto o agente hidrofóbico crodamol quanto o hexadecano, o que confirma dados da literatura^{51, 57}. [ENREF 56](#) No ensaio 2 (Figura 26 A) o diâmetro médio da partícula aumentou de 232,6 nm para 248,0 nm, uma variação de 6% em três meses e no ensaio 1 (Figura 26 B) o diâmetro aumentou de 284,9 nm para 302,4 nm, uma variação de 6 %.

4.3.2 Miniemulsão de resina alquídica média

Assim como mostrado acima para a resina alquídica curta, para as resinas médias, vários ensaios também foram realizados, entretanto, devido ao fato de a resina média e longa serem menos viscosa que a resina curta, testou-se também a miniemulsão sem utilizar solvente.

Os resultados de DLS dos ensaios 5 e 6 (Tabela 7) se mostraram estáveis ao longo de 90 dias. Não houve diferença significativa em termos de estabilidade ao usar hexadecano ou crodamol conforme análise feita anteriormente (Figura 27). No ensaio 5, o diâmetro médio da partícula aumentou de 247,8 nm para 265,4 nm (Figura 27A), uma variação de 7% em três meses e no ensaio 6 o diâmetro aumentou de 291,3 nm para 299,7 nm (Figura 27B), uma variação de 3 %.

Como um dos objetivos do trabalho é reduzir a quantidade de solventes (COVs)

usada, pode-se concluir que a miniemulsão da resina alquídica média sem solvente é a melhor alternativa a ser obtida podendo utilizar tanto o agente hidrofóbico hexadecano como o crodamol para obter a estabilidade coloidal da miniemulsão.

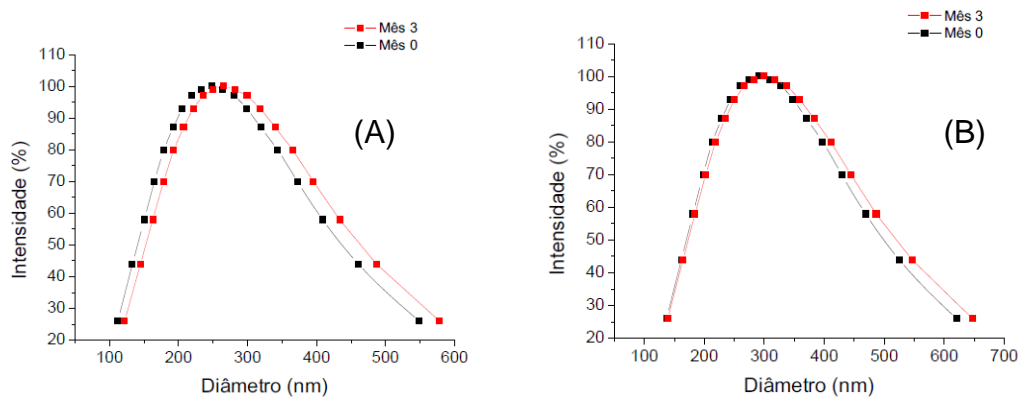


Figura 27: A miniemulsão de resina alquídica média se mostrou estável em três meses utilizando tanto o agente hidrofóbico hexadecano (A) quanto o agente hidrofóbico crodamol (B) sem a presença de solvente.

As miniemulsões feitas a partir das resinas alquídicas médias com o uso de solvente apresentaram maior diferença entre os diâmetros médio das partículas ao longo de 90 dias, conforme Figura 28 abaixo, onde A representa o ensaio 7 (Tabela 8) e B representa o ensaio 8.

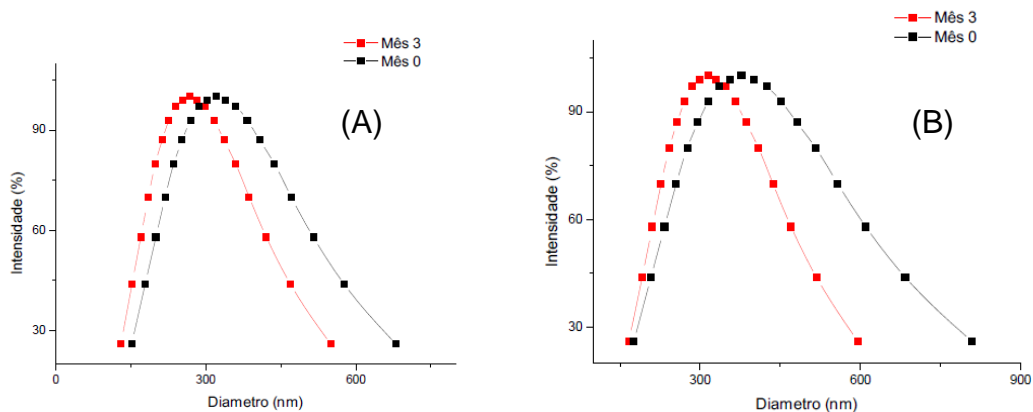


Figura 28 : A miniemulsão de resina alquídica média não se mostrou estável em três meses utilizando solvente xileno (A) quanto mineral spirit (B).

4.3.3 Miniemulsão de resina alquídica longa

Segue abaixo a distribuição do diâmetro médio das partículas das miniemulsões 10 e 11 (Tabela 11), representadas respectivamente pelas letras A e B da Figura 29 abaixo, feita com a resina alquídica longa, sem o uso de solvente e utilizando o hexadecano e o crodamol como agente hidrofóbico. O diâmetro médio das partículas na miniemulsão 10 (A) aumentou de 205,3 nm para 216,7 nm, uma variação de 5,5 % em três meses e o diâmetro médio das partículas na miniemulsão 11 (B) aumentou 7% de 239,3 nm para 256,7 nm no mesmo período.

Assim como a miniemulsão utilizando resina média e sem solvente se mostrou estável no período de três meses, a miniemulsão utilizando resina longa como solvente também se mostrou estável sem o uso de solvente.

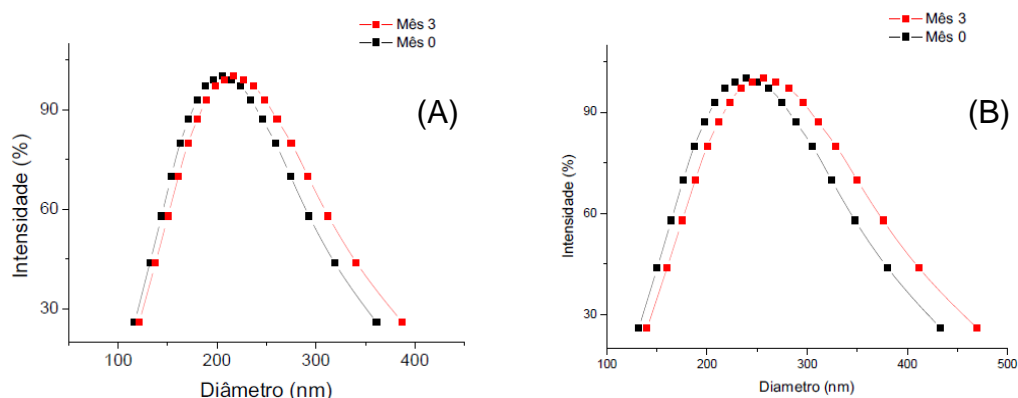


Figura 29 :Miniemulsão de resina alquídica média se mostrou estável em três meses utilizando o agente hidrofóbico crodamol sem a presença de solvente.

Como um dos objetivos do trabalho é reduzir a quantidade de solvente utilizado, conclui-se, que, a miniemulsão da resina alquídica longa sem solvente é a melhor alternativa a ser obtida.

Além disso, é imprescindível ressaltar que a estabilidade durante 90 dias é muito superior a estabilidade desejada, pois no presente estudo a miniemulsão preparada é logo utilizada para a polimerização oxidativa, portanto a estabilidade desejada para obtenção do produto final refere-se somente a pequena dispersão do diâmetro médio entre a preparação da miniemulsão e a etapa da polimerização oxidativa portanto a estabilidade por um período superior (90 dias) foi outro grande diferencial do estudo que comprovou a possibilidade de obter miniemulsão estável por um longo período com redução e até mesmo eliminação do uso de solventes durante seu preparo.

4.4 POLIMERIZAÇÃO OXIDATIVA

Considerando as formulações das resinas em miniemulsão que se mostraram estáveis, realizou-se a polimerização oxidativa, ou seja, a formulação para a realização da polimerização oxidativa é praticamente a mesma que a formulação utilizada para miniemulsão diferenciando-se apenas pela adição do iniciador BPO e alterando-se quando necessário a quantidade de surfactante que é calculada utilizando a concentração micelar crítica (CMC) do SDS^{52, 53}, que é dependente da temperatura.

A quantidade de agente hidrofóbico é 3% do valor em peso da resina alquídica, e a quantidade de peróxido de benzoíla é 3% em peso da fase orgânica (Tabela 9). A polimerização oxidativa envolve uma sequência de reações nas quais, a parte insaturada da cadeia, proveniente da resina alquídica, reage com o oxigênio.

4.4.1 POLIMERIZAÇÃO OXIDATIVA EM MINIEMULSÃO DE RESINA ALQUÍDICA CURTA, MÉDIA E LONGA

A Figura 30 mostra a distribuição de tamanho de gotas/partículas das miniemulsões e dos polímeros obtidos via polimerização oxidativa para as resinas curta (Figura 30A), média (Figura 30B) e longa (Figura 30C). Em particular para a formulação com a resina curta (Figura 30A), o diâmetro médio das partículas da miniemulsão foi de 140,2 nm, enquanto o diâmetro médio do polímero foi de 211,5 nm (80 °C e 1 bar) e 244,2 nm (80 °C e 3 bar). Já para formulação com a resina média (Figura 30B), o diâmetro médio das gotas em miniemulsão foi equivalente a 146,2 nm, enquanto o diâmetro médio das partículas de polímero foi de 159,4 nm (80 °C e 1 bar) e 579,2 nm (90 °C e 1 bar). E por fim, na formulação com a resina longa (Figura 30C), o diâmetro médio da miniemulsão foi igual a 159,1 nm, enquanto o diâmetro médio das partículas poliméricas foi de 167,9 nm (80 °C e 1 bar). Observa-se que embora as partículas poliméricas formadas apresentem distribuição monomodal de tamanho, ocorreu um alargamento das mesmas em comparação a distribuição de gotas formadas pelas resinas alquídicas, conduzindo a partículas poliméricas com tamanho médio maior. Este acréscimo no tamanho das partículas pode ser atribuído a uma leve perda de estabilidade da miniemulsão durante o decorrer da polimerização.

A perda de estabilidade durante a polimerização oxidativa em miniemulsão

observada nos experimentos pode ser atribuída ao efeito da temperatura do meio reacional. É preciso destacar que para as miniemulsões a utilização de concentrações de surfactante abaixo da CMC é um requisito básico para que a nucleação ocorra apenas nas nanogotas de resina alquídica. Em nosso estudo, concentrações de SDS abaixo da CMC foram utilizadas considerando a temperatura de reação, entretanto, as miniemulsões foram formadas a temperatura ambiente. Neste caso, é inevitável a formação de micelas no meio reacional.

Cabe também ressaltar que para o estudo de estabilidade da miniemulsão utilizou-se quantidade de surfactante (SDS) inferior a CMC a 25 °C, entretanto, como dito anteriormente, para a etapa da polimerização oxidativa novas miniemulsões foram feitas utilizando quantidades de surfactantes superiores de acordo com a CMC a 80 °C ou 90 °C (dependendo da reação de polimerização que seria feita), mas o preparo da miniemulsão aconteceu a 25 °C e somente no reator a miniemulsão foi aquecida, ou seja, a miniemulsão foi preparada (25 °C) com excesso de surfactante favorecendo também a formação de micelas.

É importante enfatizar que as micelas formadas durante o processo de emulsificação não contribuem para a polimerização oxidativa propriamente dita, já que a nucleação micelar é improvável, devido ao uso de iniciador organossólvel, preferencialmente disperso nas nanogotas, *locus* preferencial da polimerização. Outro aspecto fundamental diz respeito ao fato de que é pouco provável que ocorra transferência de massa das nanogotas para as micelas por duas razões principais: *i*) ação protetiva do coestabilizador, e; *ii*) extremamente baixa solubilidade da resina alquídica na fase aquosa.

Pelos motivos destacados acima, espera-se que no ambiente de reação as micelas sofram dissociação pelo efeito da temperatura, o que em última instância, provocaria a liberação de uma pequena fração de resina alquídica inicialmente presente no interior das micelas, devido a sua afinidade com a parte apolar das micelas. É esperado que o comportamento da polimerização da fração de resina alquídica liberada das micelas seja essencialmente diferente da fração majoritária dispersa na fase aquosa na forma de nanogotas estáveis, dado que o caráter de compartimentalização não é preservado, além de contribuir para o alargamento da distribuição de tamanho de partículas de polímero, como mostra a Figura 30.

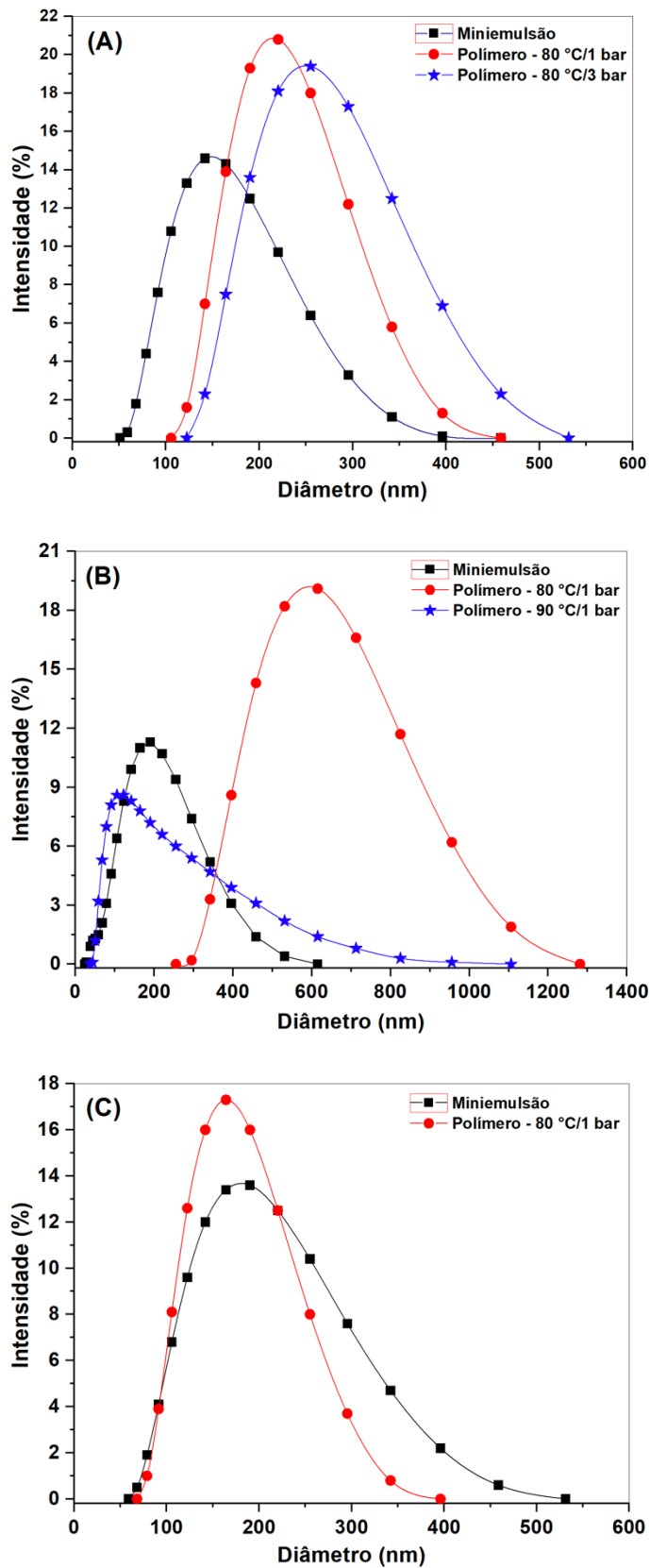


Figura 30: Distribuição de tamanho de gotas/partículas das miniemulsões e dos polímeros obtidos via polimerização oxidativa para (A) resina curta, (B) resina média e (C) resina longa.

Cabe ainda destacar diferenças fundamentais entre as duas formas de nucleação: gotas (miniemulsão) e micelar (emulsão):

- Em um processo padrão de polimerização em emulsão a nucleação ocorre preferencialmente dentro das micelas formadas quando a concentração de surfactante excede a CMC, em uma determinada temperatura de processo. A fase monomérica, dispersa na fase aquosa na forma de gotas micrométricas (reservatório de monômero), garante a reposição de monômero no interior da micela por transferência de massa do reservatório através da fase aquosa até as micelas em crescimento, onde é consumido por reação química. Esse processo é repetido até que todo o monômero seja transformado em polímero, originando as partículas poliméricas. Em particular, iniciadores hidrossolúveis são exclusivamente utilizados.

- Em um processo de polimerização em miniemulsão, a nucleação ocorre dentro das nanogotas (nanorreatores) de resina alquídica. Embora neste processo, seja possível o uso de iniciadores hidrossolúveis, em nosso estudo foi utilizado um iniciador organo-solúvel (peróxido de benzoíla – BPO), de forma que é improvável a incidência de nucleação nas micelas. Além disso, a ação eficiente do coestabilizador minimiza os efeitos de coalescência e degradação difusional (Ostwald Ripening – o que limita a transferência de massa através da fase aquosa).

Os resultados de distribuição do tamanho da partícula (PSD) podem ser utilizados para corroborar os picos com intensidades diferentes para a mesma região do espectro de ^1H RMN (Figuras 31 a 36). A diferença entre as reações de polimerização oxidativa 1A e 1B (Figura 31) é a pressão, sendo que na primeira utilizou-se 1 bar e na segunda 3 bar, ambas a 80 °C; e a diferença entre as reações de polimerização oxidativa 1C e 1D (Figura 32) também é a pressão, sendo que em 1C utilizou-se 1 bar e em 1D, 3 bar, ambas a 90 °C, a mesma analogia foi considerada para as reações 2A e 2B (Figura 33) e 2C e 2D (Figura 34) e 3A e 3B (Figura 35), além de 3C e 3D (Figura 36).

Os espectros ^1H RMN mostram os deslocamentos do hidrogênio e sua posição na cadeia: sinais próximos de δ 7 ppm são atribuídos aos hidrogênios ligados ao anel

aromático, sinais entre δ 2 – 3 ppm aos hidrogênios desblindados pela anisotropia do grupo C=O e sinais próximos entre δ 3-5 ppm atribuídos aos hidrogênios ligados ao carbono adjacente ao ester enquanto o sinal δ 1 ppm refere-se aos hidrogênios da metila (cadeias alifáticas), e observa-se também que há pouco ou quase nenhum deslocamento no sinal de δ 5 ppm, sinal este que se presente indicaria a presença de insaturações com isso conclui-se que houve o “consumo” total ou quase total das insaturações da cadeia alifática e portanto ocorreu a polimerização oxidativa, onde o hidroperóxido deu origem radicais livres que reagiram com as insaturações.

A intensidade dos sinais é proporcional a quantidade de polímeros formados pelo processo de polimerização oxidativa em miniemulsão (dentro das nanogotas), as gotas de óleo e ao surfactante presentes na fase aquosa e em menor proporção, mesmo que pouco provável, a polímeros formados fora das nanogotas decorrente da dissociação das micelas pelo efeito da temperatura do meio reacional.

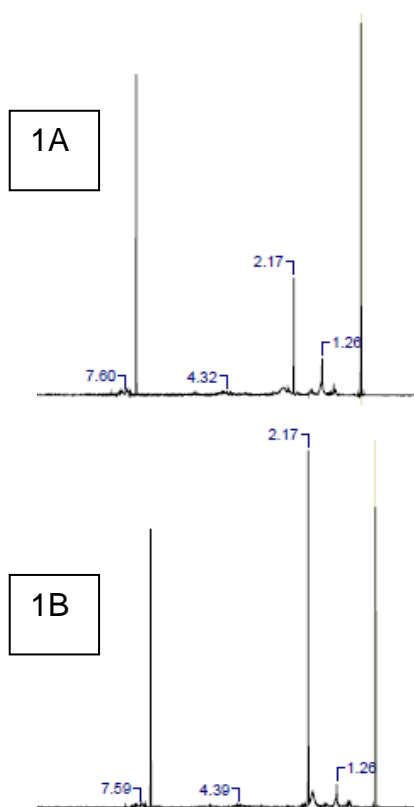


Figura 31: Espectro de ¹H-RMN da polimerização oxidativa em miniemulsão de resina alquídica curta a 80 °C a 1 bar (1A) e a 3 bar (1B).

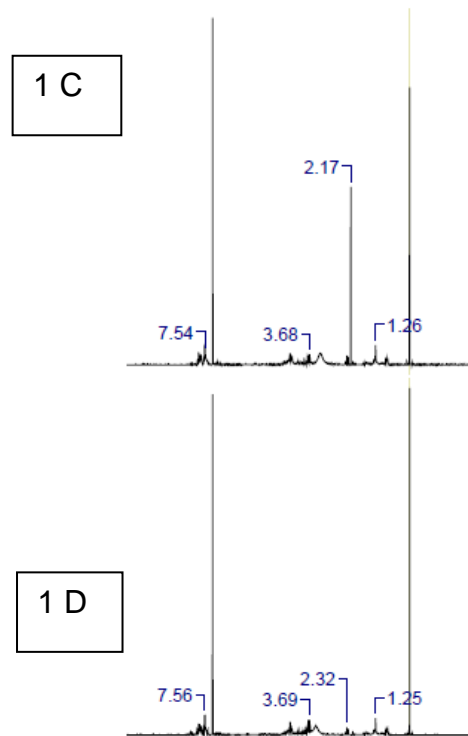


Figura 32: Espectro de $^1\text{H-RMN}$ da polimerização oxidativa da miniemulsão de resina alquídica curta a $90\text{ }^\circ\text{C}$ a 1 bar (1C) e a 3 bar (1D).

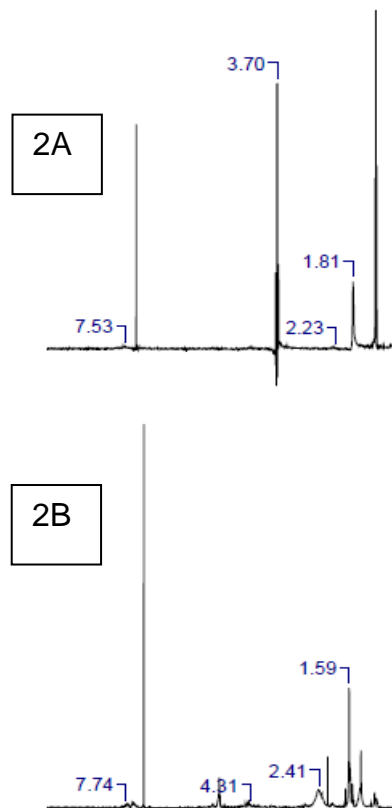


Figura 33: Espectro de $^1\text{H-RMN}$ da polimerização oxidativa da miniemulsão de resina alquídica média a $80\text{ }^\circ\text{C}$ a 1 bar (2A) e a 3 bar (2B).

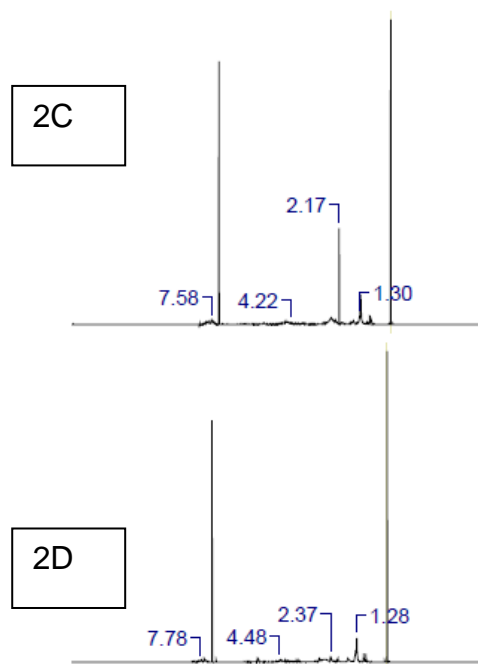


Figura 34: Espectro de ^1H -RMN da polimerização oxidativa da miniemulsão de resina alquílica média a $90\text{ }^\circ\text{C}$ a 1 bar (2A) e a 3 bar (2B).

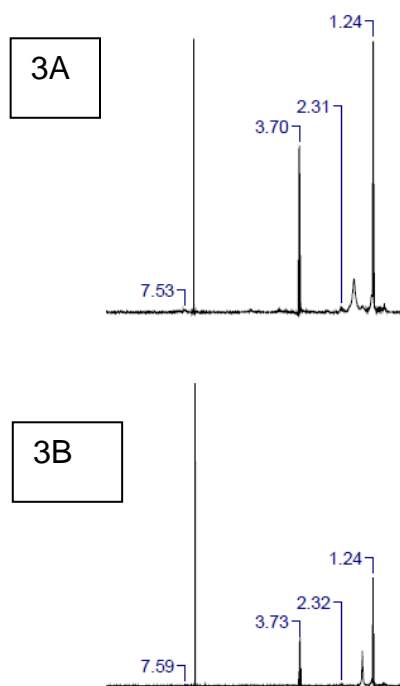


Figura 35: Espectro de ^1H -RMN da polimerização oxidativa da miniemulsão de resina alquílica longa a $80\text{ }^\circ\text{C}$ a 1 bar (1A) e a 3 bar (1B).

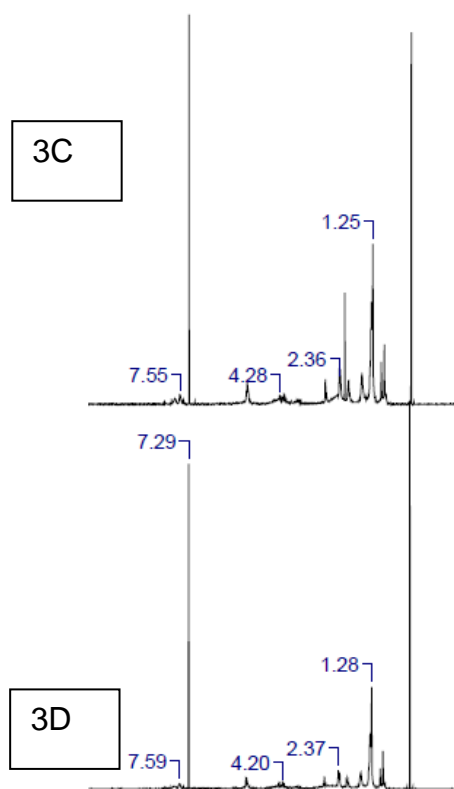


Figura 36:Espectro de ^1H -RMN da polimerização oxidativa da miniemulsão de resina alquídica longa a $90\text{ }^\circ\text{C}$ a 1 bar (3C) e a 3 bar (3D).

5. CONCLUSÕES

Pode-se concluir que o objetivo do presente estudo foi alcançado, pois obteve-se um látice polimérico proveniente da polimerização oxidativa em miniemulsão da resina alquídica de óleo de chia, que pode ser utilizado como revestimento. Esse resultado foi alcançado após a conclusão de várias etapas como: *i*) extração do ácido graxo do óleo de chia, e com o ácido graxo obtido *ii*) sintetizou-se resinas alquídicas curtas, médias e longas, e com as resinas formou-se *iii*) miniemulsões que atuaram como nanoreatores na *iv*) polimerização oxidativa, visando à obtenção de partículas poliméricas em dispersões coloidais estáveis.

É importante ressaltar que, não há no mercado resinas alquídicas com características semelhantes, portanto não há método de comparação, pois trata-se de um produto inovador e sem muitos estudos relacionados. Além disso, durante o estudo, importantes e significativos resultados foram alcançados como a estabilidade das miniemulsões em um período de 90 dias; além da redução e até mesmo eliminação do uso de solventes para a formação de miniemulsões.

Para trabalhos futuros sugere-se estudar a viabilidade comercial do produto formado, testar, analisar e comparar diferentes temperaturas e pressões na polimerização oxidativa e seus efeitos sobre o látice polimérico formado.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] THANAMONGKOLLIT, N. **Modification of Tung Oil for Bio-Based Coating**. University of Akron, 2008.
- [2] ALAM, M., AKRAM, D., SHARMIN, E., ZAFAR, F. & AHMAD, S. Vegetable Oil Based Eco-Friendly Coating Materials: A Review Article. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 7, n. 4, p. 469-479, 2014.
- [3] SALIMON, J., SALIH, N. & YOUSIF, E. Industrial Development and Applications of Plant Oils and Their Biobased Oleochemicals. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 5, n. 2, p. 135-145, 2012.
- [4] LU, Y. & LAROCK, R. C. Novel Polymeric Materials from Vegetable Oils and Vinyl Monomers: Preparation, Properties, and Applications. **ChemSusChem**, v. 2, n. 2, p. 136-147, 2009.
- [5] N. GUIOTTO, E., Y. IXTAINA, V., C.TOMÁS, M. & M. NOLASCO, S. **Moisture-Dependent Physical Properties of Chia (Salvia Hispanica L.) Seeds**. *Transactions of the ASABE*. St. Joseph, MI: ASABE. 54: 527 p. 2011.
- [6] PALMA, F., DONDE, M. & LLOYD, W. R. Fixed Oils of Mexico. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 24, p. 27-28, 1947.
- [7] MOHD ALI, N., YEAP, S. K., HO, W. Y., BEH, B. K., TAN, S. W. & TAN, S. G. The Promising Future of Chia, Salvia Hispanica L. **BioMed Research International**, v. 2012, 2012.
- [8] JIN, F., NIEMAN, D. C., SHA, W., XIE, G., QIU, Y. & JIA, W. Supplementation of Milled Chia Seeds Increases Plasma Ala and Epa in Postmenopausal Women. **Plant Foods For Human Nutrition**, v. 67, n. 2, p. 105-110, 2012.
- [9] PAYNE, H. F. **Organic Coating Technology**. Wiley, 1954. 422.
- [10] ANGHINETTI, I. C. B. Tintas, Suas Propriedades E Aplicações Imobiliárias. **Monografia, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil**, 2012.
- [11] BURGHARDT, T. E., PASHKEVICH, A. & ŽAKOWSKA, L. Influence of Volatile Organic Compounds Emissions from Road Marking Paints on Ground-Level Ozone Formation: Case Study of Kraków, Poland. **Transportation Research Procedia**, v. 14, p. 714-723, 2016.
- [12] DAI, H., JING, S., WANG, H., MA, Y., LI, L., SONG, W. & KAN, H. Voc Characteristics and Inhalation Health Risks in Newly Renovated Residences in Shanghai, China. **Science of the Total Environment**, v. 577, p. 73-83, 2017.
- [13] HARE, C. H. **Protective Coatings: Fundamentals of Chemistry and Composition**. Society of Protective Coatings, 1994. 514.
- [14] WICKS, Z. W., JONES, F. N., PAPPAS, S. P. & WICKS, D. A. Binders Based on Polyisocyanates: Polyurethanes. **Organic Coatings: Science and Technology, Third Edition**, p. 231-270, 2007.
- [15] LOKENSGARD, E. **Industrial Plastics: Theory and Applications**. Cengage Learning, 2016.
- [16] TATOR, K. B. *Asm Handbook, Protective Organic Coatings*. v. 5 B, p. 545, 2015.
- [17] FAZENDA, J. M. **Tintas E Vernizes: Ciência E Tecnologia**. Edgard Blücher, 2005.

- [18] WICKS JR, Z. W., JONES, F. N., PAPPAS, S. P. & WICKS, D. A. **Organic Coatings: Science and Technology**. John Wiley & Sons, 2007.
- [19] KONG, W., BAEYENS, J., QIN, P., ZHANG, H. & TAN, T. Towards an Energy-Friendly and Cleaner Solvent-Extraction of Vegetable Oil. **Journal of Environmental Management**, v. 217, p. 196-206, 2018.
- [20] PILZ, C. F. Emulsão Alquídic: Estudo Do Processo De Inversão E Do Uso De Um Emulsionante Biodegradável Sobre as Propriedades Físico-Químicas. 2016.
- [21] HARE, C. H. **Protective Coatings: Fundamentals of Chemistry and Composition**. Society of Protective Coatings, 1998.
- [22] RINCON-CERVERA, M. A., VALENZUELA, R., HERNANDEZ-RODAS, M. C., BARRERA, C., ESPINOSA, A., MARAMBIO, M. & VALENZUELA, A. Vegetable Oils Rich in Alpha Linolenic Acid Increment Hepatic N-3 Lcpufa, Modulating the Fatty Acid Metabolism and Antioxidant Response in Rats. **Prostaglandins Leukot Essent Fatty Acids**, v. 111, p. 25-35, 2016.
- [23] GOOCH, J. W. **Emulsification and Polymerization of Alkyd Resins**. Springer Science & Business Media, 2002. 223.
- [24] OLIVEIRA, D. V., WOLF, C. R., VERONA, C. C. & CORRÊA, D. S. Análise De Polióis E Poliácidos Constituintes De Resinas Alquídicas Visando Cq Ou Desenvolvimento De Novos Polímeros Para Tintas Base Óleo. **Revista de Iniciação Científica da ULBRA**, n. 2, 2016.
- [25] GÜNER, F. S., YAĞCI, Y. & ERCIYES, A. T. Polymers from Triglyceride Oils. **Progress in Polymer Science**, v. 31, n. 7, p. 633-670, 2006.
- [26] AYDIN, S., AKÇAY, H., ÖZKAN, E., GÜNER, F. S. & ERCIYES, A. T. The Effects of Anhydride Type and Amount on Viscosity and Film Properties of Alkyd Resin. **Progress in Organic Coatings**, v. 51, n. 4, p. 273-279, 2004.
- [27] BARRIOS, S. B. Síntese De Resinas Alquídicas Via Catálise Enzimática. 2008.
- [28] ISAAC, I. O. & NSI, E. W. Influence of Polybasic Acid Type on the Physicochemical and Viscosity Properties of Cottonseed Oil Alkyd Resins. **The International Journal of Engineering and Science**, v. 2, n. 5, p. 1-14, 2013.
- [29] HARTMANN, D. Resinas Alquídicas Base Água Emulsionadas Por Inversão De Fase. 2011.
- [30] ONG, H. R., KHAN, M. M. R., RAMLI, R., YUNUS, R. M., RAHMAN, M. W., HONG, C. S. & AHMAD, M. S. Formation of CuO Nanoparticle in Glycerol and Its Catalytic Activity for Alkyd Resin Synthesis. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 1, Part 3, p. 3165-3175, 2018.
- [31] HOFLAND, A. Alkyd Resins: From Down and out to Alive and Kicking. **Progress in organic coatings**, v. 73, n. 4, p. 274-282, 2012.
- [32] MARTINHO, L. A. P. Polímeros Na Formulação De Tintas.
- [33] IXTAINA, V. Y., MARTÍNEZ, M. L., SPOTORNO, V., MATEO, C. M., MAESTRI, D. M., DIEHL, B. W. K., NOLASCO, S. M. & TOMÁS, M. C. Characterization of Chia Seed Oils Obtained by Pressing and Solvent Extraction. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 24, n. 2, p. 166-174, 2011.
- [34] COATES, W. Production Potential of Chia in Northwestern Argentina. **Industrial Crops and Products**, v. 5, n. 3, p. 229-233, 1996.

- [35] BORNEO, R., AGUIRRE, A. & LEÓN, A. E. Chia (*Salvia Hispanica L*) Gel Can Be Used as Egg or Oil Replacer in Cake Formulations. **Journal of the American Dietetic Association**, v. 110, n. 6, p. 946-949, 2010.
- [36] CHO, J., YOON, S., SIM, K. M., JEONG, Y. J., PARK, C. E., KWON, S.-K., KIM, Y.-H. & CHUNG, D. S. Universal Selection Rule for Surfactants Used in Miniemulsion Processes for Eco-Friendly and High Performance Polymer Semiconductors. **Energy & Environmental Science**, v. 10, n. 11, p. 2324-2333, 2017.
- [37] SILVÉRIO NETO, W., THYAGO JENSEN, A., RIBEIRO FERREIRA, G., FONSECA VALADARES, L., GAMBETTA, R., BELÉM GONÇALVES, S. & MACHADO, F. A Survey on Synthesis Processes of Structured Materials for Biomedical Applications: Iron-Based Magnetic Nanoparticles, Polymeric Materials and Polymerization Processes. **Current pharmaceutical design**, v. 21, n. 37, p. 5336-5358, 2015.
- [38] ANTONIETTI, M. & LANDFESTER, K. Polyreactions in Miniemulsions. **Progress in polymer science**, v. 27, n. 4, p. 689-757, 2002.
- [39] OLIVEIRA, M., LEWIN BEHREND, S., REIS ROSA, I. & LIBERATO PETZOLD, C. Use of a Trithiocarbonyl Raft Agent without Modification as (Co) Stabilizer in Miniemulsion Polymerization. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 55, n. 10, p. 1687-1695, 2017.
- [40] SAMER, C. J. & SCHORK, F. J. The Role of High Shear in Continuous Miniemulsion Polymerization. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 38, n. 5, p. 1801-1807, 1999.
- [41] SCHORK, F. J., POEHLEIN, G., WANG, S., REIMERS, J., RODRIGUES, J. & SAMER, C. Miniemulsion Polymerization. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 153, n. 1-3, p. 39-45, 1999.
- [42] STEINMACHER, F. R., BERNARDY, N., MORETTO, J. B., BARCELOS, E. I., ARAUJO, P. H. & SAYER, C. Kinetics of Mma and Vac Miniemulsion Polymerizations Using Miglyol and Castor Oil as Hydrophobe and Liquid Core. **Chemical Engineering & Technology**, v. 33, n. 11, p. 1877-1887, 2010.
- [43] CHOU, Y., EL-AASSER, M. & VANDERHOFF, J. Mechanism of Emulsification of Styrene Using Hexadecyltrimethylammonium Bromide-Cetyl Alcohol Mixtures. In: (Ed.). **Polymer Colloids II**: Springer, 1980. p.599-618.
- [44] VAN ZYL, A. J., DE WET-ROOS, D., SANDERSON, R. D. & KLUMPERMAN, B. The Role of Surfactant in Controlling Particle Size and Stability in the Miniemulsion Polymerization of Polymeric Nanocapsules. **European polymer journal**, v. 40, n. 12, p. 2717-2725, 2004.
- [45] COLMÁN, M. M. E. Incorporação De Poliestireno Em Reações De Polimerização Em Miniemulsão. 2008.
- [46] THICKETT, S. C. & GILBERT, R. G. Emulsion Polymerization: State of the Art in Kinetics and Mechanisms. **Polymer**, v. 48, n. 24, p. 6965-6991, 2007.
- [47] YILMAZOGLU, M. & ERCIYES, A. T. Styrenation of Air Blown Linseed Oil Via Raft-Mediated Miniemulsion Polymerization. **Progress in Organic Coatings**, v. 114, p. 1-8, 2018.

- [48] MENEGHETTI, S. M., DE SOUZA, R. F., MONTEIRO, A. L. & DE SOUZA, M. O. Substitution of Lead Catalysts by Zirconium in the Oxidative Polymerization of Linseed Oil. **Progress in organic coatings**, v. 33, n. 3-4, p. 219-224, 1998.
- [49] MESCOLOTO, A. D. F. Preparação E Caracterização De Filmes Híbridos Orgânico-Inorgânicos a Base De Derivados Do Polítiofeno. 2017.
- [50] MACHADO, F., LIMA, E. L. & PINTO, J. C. A Review on Suspension Polymerization Processes. **Polímeros**, v. 17, n. 2, p. 166-179, 2007.
- [51] BADIN, C. **Síntese E Caracterização De Polímero Híbrido Acrílico-Alquídico Produzido Por Polimerização Em Miniemulsão**. Universidade de São Paulo,
- [52] CHEN, L.-J., LIN, S.-Y., CHERN, C.-S. & WU, S.-C. Critical Micelle Concentration of Mixed Surfactant Sds/Np (Eo) 40 and Its Role in Emulsion Polymerization. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 122, n. 1-3, p. 161-168, 1997.
- [53] MINATTI, E. & ZANETTE, D. Salt Effects on the Interaction of Poly (Ethylene Oxide) and Sodium Dodecyl Sulfate Measured by Conductivity. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 113, n. 3, p. 237-246, 1996.
- [54] AYERZA, R. Oil Content and Fatty Acid Composition of Chia (*Salvia Hispanica* L.) from Five Northwestern Locations in Argentina. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 72, p. 1079-1081, 1995.
- [55] IMRAN, M., NADEEM, M., MANZOOR, M. F., JAVED, A., ALI, Z., AKHTAR, M. N., ALI, M. & HUSSAIN, Y. Fatty Acids Characterization, Oxidative Perspectives and Consumer Acceptability of Oil Extracted from Pre-Treated Chia (*Salvia Hispanica* L.) Seeds. **Lipids Health Dis**, v. 15, n. 1, p. 162, 2016.
- [56] JUNIOR, P., DOS SANTOS, F., ZEITUNI, C. A., ROSTELATO, M. E. C. M., FECHINE, G. J. M., SOUZA, C. D. D., MATTOS, F. R. D., SANTANA DE MOURA, E., MOURA, J. A. & BENEÇA, M. A. G. Development of Methodology for the Synthesis of Poly (Lactic Acid-Co-Glycolic Acid) for Use in the Production of Radioactive Sources. **Polímeros**, v. 25, n. 3, p. 317-325, 2015.
- [57] Ntp Toxicity Studies of Methyl Ethyl Ketoxime Administered in Drinking Water to F344/N Rats and B6c3f1 Mice (Cas No. 96-29-7). **Toxic Rep Ser**, v. 51, p. 1-F9, 1999.