## UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PAULA SCARABOTTO PENTEADO

SÍNTESE DO ÉSTER DE GLICEROL DERIVADO DO BREU E SUAS APLICAÇÕES

#### PAULA SCARABOTTO PENTEADO

# SÍNTESE DO ÉSTER DE GLICEROL DERIVADO DO BREU E SUAS APLICAÇÕES

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, para a obtenção do título de bacharela em química tecnológica.

Orientador: Prof. Dr. Tiago Venâncio

## UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

## Centro de Ciências Exatas e Tecnologia Departamento de Química

## Folha de aprovação

Assinatura dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de título de bacharel em química tecnológica da candidata Paula Scarabotto Penteado, realizada em 27/09/2022:

Prof. Dr. Tiado Venâncio

Universidade Federal de São Carlos

Profa. Dra. Dulce Helena Ferreira de Souza Universidade Federal de São Carlos

uel H Risseira

Dr. Gabriel Henrique Ribeiro

Universidade Federal de São Carlos

#### RESUMO

É evidente que o mundo atual se tornou dependente do uso do plástico em diversos tipos de aplicações. O uso das resinas vem sendo amplamente explorado nos setores de construção, tintas, vernizes, adesivos e até bijuterias e artesanato, no caso da resina epóxi. Atualmente, há baixa reciclabilidade das resinas sintéticas em escala comercial e, nesse contexto, as resinas naturais se tornam uma ótima alternativa para algumas aplicações. O éster de glicerol é uma resina derivada do processo de esterificação do breu, ou seja, do ácido abiético, quando em contato com a molécula de glicerol e um catalisador ácido. Este material é aplicado principalmente em adesivos do tipo *hot melt* (materiais sólidos que se fundem a temperaturas baixas) e ceras depilatórias pois possui alto poder colante e um ponto de amolecimento relativamente baixo, o que permite aplicação em baixas temperaturas. O ácido abiético é um produto natural encontrado em árvores do tipo pinus, das quais pode ser extraído e, sendo portanto, de fácil obtenção, tornando a reciclagem muito mais efetiva.

Palavras-chave: Éster de glicerol. Breu. Derivados do breu. Esterificação.

#### **ABSTRACT**

It is evident that the current world has become dependent on the use of plastic in several applications, among them, the use of resins has been widely explored in the construction, paints, varnish, adhesives and even jewelry and crafts sectors, as the epoxy resin. Currently, there is low recyclability of synthetic resins on a commercial scale, then, natural resins can be a great alternative for some applications. The glycerol ester is a derived resin from the esterification of rosin, in other words, of abietic acid, when in contact with the glycerol and an acid catalyst. This material is mainly applied in hot melt adhesives (solid materials that melt at low temperatures) and depilatory waxes since it has high sticking power and a relatively low softening point, which allows application at low temperatures. Abietic acid is a natural product found in pine trees, from which it can be extracted and, therefore, easily obtainable, making recycling much more effective.

Keyword: Glycerol ester. Rosin. Rosin derivatives. Esterification.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura	1:	Goma	resii	na	secr	retada	pela	árvore.
9								
Figura	2:	Bolas d	le sinu	ıca	feitas	de	resina	fenólica.
10								
Figura 3	3: Estru	uturas química	s dos pri	ncipais	ácido	s resínico	s e seus	derivados.
11								
Figura 4: Reações com o ácido abiético derivado do breu 12								
Figura 5: Estruturas dos álcoois glicerol (a), pentaeritritol (b) e trietilenoglicol(c).								
13								
Figura 6: Isomerização do ácido abiético em levopimárico e suas posteriores								
reações com ácido fumárico e maleico.								
14								
Figura 7: Plantação de árvores do tipo pinus durante o processo de extração da								
goma								resina.
16								
Figura	8:	Separação	das lir	nhas	de	produção	o de	derivados.
17								
Figura	9:	Escala g	jardner	de	acord	do con	n a	coloração.
19								
Figura		10: Est	rutura	do		Ring	and	Ball.
20								
Figura		11:	Ácidos		do	ti	ро	abiético.
21								
Figura		12:	S	íntese		do		glicerol.
21								
Figura	13:	Mecanismo	o da	síntes	se	do ést	ter de	glicerol.
22								
Figura	14:	Fenômenos	de ad	lesão	e e	coesão	de um	adesivo.
23								
Figura	15	: Goma	base	e (	de	goma	de	mascar.
24								

## SUMÁRIO

1.	
INTRODUÇÃO	8
1.1 RESINAS E SUAS ORIGENS	8
1.1.1 Resinas naturais	10
1.1.2 Resinas sintéticas	11
1.2 BREU	13
1.2.1 Composição	13
1.2.2 Aplicações	13
1.3 RESINAS DERIVADAS DO BREU	14
1.3.1 Éster de Glicerol, pentaeritritol e trietilenoglicol	14
1.3.2 Resina Maleica e Fumárica	14
2. OBJETIVOS	16
3. METODOLOGIA	16
4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
4.1 PROCESSO PRODUTIVO	16
4.1.1 Extração da goma	16
4.1.2 Separação do breu e terebintina	17
4.1.3 Reações com breu	18
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS DERIVADOS DE BREU	18
4.2.1 Índice de acidez	19

4.2.2 Cor Gardner	19
4.2.3 Estabilidade térmica	20
4.2.4 Ponto de amolecimento	20
4.3 ESTERIFICAÇÃO	21
4.3.1 Reagentes	21
4.3.1.1 Ácido Abiético	21
4.3.1.2 Glicerol	22
4.3.2 Mecanismo	23
4.4 APLICAÇÕES DO ÉSTER DE GLICEROL	24
4.4.1 Ceras depilatórias	24
4.4.2 Adesivos Hot-melt	24
4.4.3 Indústria alimentícia	25
5. CONCLUSÃO	26
6. REFERÊNCIAS	26

## 1. INTRODUÇÃO

#### 1.1 RESINAS E SUAS ORIGENS

Atualmente, existem dois tipos de resinas utilizados no mundo, as resinas sintéticas, produzidas através de diversas reações químicas e geralmente, de fontes não renováveis; e as resinas naturais, extraídas diretamente de árvores, raízes, sementes, frutos e em casos específicos, de alguns insetos (ECYCLE, 2021).

Resinas, por definição técnica, são polímeros que ocorrem de forma sintética ou naturalmente.

#### 1.1.1 Resinas naturais

As resinas naturais são secreções produzidas por algumas células, quando há surgimento de rupturas, como quebra de galhos ou cortes ao longo de sua estrutura, de fácil maleabilidade, quando liberada (Figura 1), mas se torna rígida rapidamente quando em contato com o ar, para assim oferecer proteção à área exposta (ECYCLE, 2021).

Data-se que as resinas naturais são exploradas comercialmente desde a idade da pedra (3500 a.C.) considerando os itens encontrados ao redor do mundo, que continham este material. Ao longo da história, as resinas também foram utilizadas para uso naval, como impermeabilizante de cordas, lonas e madeira (ECYCLE, 2021).

O tipo de resina mais usual, é o produzido pelas árvores coníferas, sendo gerado em grandes quantidades apenas pelas famílias *Araucariaceae* e *Pinaceae*, esta última, da espécie *pinus*, a mais utilizada, que é produzida em áreas tropicais e regiões de temperatura mais quente (LANGENHEIM, 1990). Esta secreção é composta, em geral, de óleos essenciais, ácidos carboxílicos e terpenos (PROPEQ, 2021).



**Figura 1:** Goma resina secretada pela árvore.

Fonte: UNSPLASH, 2020.

Um empecilho no uso das resinas naturais, é que a sua exploração pode ocasionar desmatamento, e dessa forma, a fauna e flora do ambiente que está desfavorecido, pode acabar instável e colocar animais e plantas em risco de extinção. Logo, elas foram gradativamente sendo substituídas pelas resinas sintéticas.

#### 1.1.2 Resinas sintéticas

Com o avanço do problema do desmatamento nos dias atuais, as resinas naturais, as quais exploram grande parte das árvores coníferas, foram

vagarosamente sendo substituídas por materiais sintetizados industrialmente através de reações químicas e matérias-primas - geralmente - não renováveis. As resinas sintéticas são classificadas entre termoplásticas e termofixas (PROPEQ, 2021).

Resinas termoplásticas são conhecidas pela sua capacidade de remodelagem, ou seja, com aquecimento e uso de solventes, elas podem ser utilizadas inúmeras vezes, que, após resfriamento, voltam ao seu estado rígido. Dessa forma, a reciclagem de resinas deste tipo é facilitada graças à esta propriedade (PROPEQ, 2021), todavia, estudos apontam que apenas 23,1% dos resíduos plásticos pós-consumo são reciclados no Brasil (MAXIQUIM, 2021), ou seja, mais de 75% deste material findará no meio ambiente e levará anos para se decompor, causando problemas futuros para a sociedade e para o planeta.

Resinas termofixas, por sua vez, não apresentam a propriedade de remodelagem, o que torna muito mais difícil seu reuso e consequentemente, sua reciclagem. Todavia, este tipo de resina apresenta maior resistência ao calor e a solventes, além de que, sua estrutura permite que sejam adicionados reforços, tornando-se ainda mais resistente (PROPEQ, 2021).

Os principais tipos de resinas sintéticas utilizadas atualmente, são as resinas acrílicas, epóxi, poliéster, fenólicas e de PVC. Suas aplicações abrangem setores de construção, odontologia, artesanato, área médica e até a fabricação de bolas de sinuca (Figura 2), como é o caso da resina fenólica (PROPEQ, 2021).

Figura 2: Bolas de sinuca feitas de resina fenólica.



Fonte: UNSPLASH, 2021.

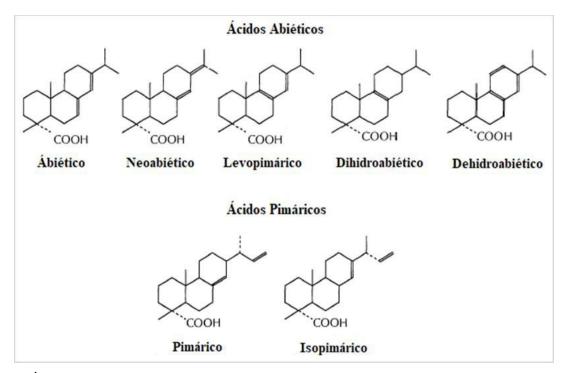
#### **1.2 BREU**

A resina secretada pelas árvores – como resposta química a uma injúria, para se proteger - é chamada de goma resina e nela, pode-se encontrar a porção volátil e a porção não volátil, denominadas como terebintina e breu, respectivamente. O breu, sendo a porção não volátil, é o que torna a goma resina, rígida. Estas duas partes são separadas por processo de destilação.

#### 1.2.1 Composição

O breu é constituído principalmente por ácidos resínicos (cerca de 90 a 95%) (Figura 3), são os ácidos abiético, palústrico, levopimárico, desidroabiético e neobiético, como também alguns compostos neutros (de 5 a 10%), da classe dos pimáricos (WIYONO et. al., 2006).

**Figura 3:** Estruturas químicas dos principais ácidos resínicos e seus derivados.



Fonte: AÍS, 2000.

#### 1.2.2 Aplicações

No passado, o nome do setor que realizava o comércio do breu, era o chamado "naval stores", ou "lojas navais", em razão do seu uso para impermeabilizar cordas e até o próprio casco do navio (KARLBERG et. al., 2020).

Hoje, pode-se encontrar o breu em setores completamente diferentes, mas principalmente nas indústrias de adesivo do tipo *hot melt*, tintas e vernizes, ceras depilatórias e construção civil. Possui um ponto de amolecimento entre 70 a 100 °C e um índice de acidez considerado alto (AS RESINAS, 2022), em razão da grande concentração de ácido abiético.

#### 1.3 RESINAS DERIVADAS DO BREU

Mesmo tendo conhecimento sobre as propriedades e aplicações do breu, os mercados nacional e internacional, almejaram melhorias no produto, para encaixar em suas aplicações específicas. Assim, nasceram os produtos gerados a partir do breu e de reações químicas envolvendo o ácido abiético (Figura 4).

Figura 4: Reações utilizando o ácido abiético derivado do breu.

Fonte: adaptado de Huang, 2017.

## 1.3.1 Éster de Glicerol, pentaeritritol e trietilenoglicol

Os ácidos resínicos contidos no breu estão sujeitos a esterificação por diversos tipos de álcool, os mais comuns são o glicerol, pentaeritritol e o trietilenoglicol (Figura 5), eles se diferenciam entre si pelo número de hidroxilas livres - três, quatro e duas, respectivamente -, e consequentemente pela massa molar, a qual é um fator do álcool que afeta diretamente o ponto de amolecimento do éster formado (EASTMAN, 2019).

**Figura 5:** Estruturas dos álcoois glicerol (a), pentaeritritol (b) e trietilenoglicol(c).

HO OH HO OH HO OH 
$$OH$$
 (c)

Fonte: en.wikipedia

Essas resinas são utilizadas principalmente na indústria de adesivos e ceras depilatórias, seu baixo ponto de amolecimento permite que seja possível fazer manejo do material em baixas temperaturas, também torna a resina mais pegajosa, diminuindo sua coesão e ao mesmo tempo aumentando sua elongação e flexibilidade, tornando-se então desejáveis para tais aplicações (FERREIRA, 2016).

#### 1.3.2 Resina Maleica e Fumárica

Já as resinas do tipo maleica e fumárica são formadas a partir da reação de Diels-Alder do ácido levopimárico (Figura 6), isômero do ácido abiético, quando em contato com anidrido maleico e ácido fumárico, respectivamente.

Essas resinas têm uma aplicação mais específica, sendo ambas muito utilizadas na indústria de tintas e vernizes. Pode-se encontrar a resina maleica em demarcações viárias e a resina fumárica por sua vez, também é utilizada para recobrimento dos frutos devido à sua característica diferencial, que é o alto brilho (AS RESINAS, 2022).

Acido fumárico

Acido fumárico

Acido fumárico

Anidrido maleico

COOCH3

FPA Trimetilester

COOCH3

C

**Figura 6:** Isomerização do ácido abiético em levopimárico e suas posteriores reações com ácido fumárico e maleico.

Fonte: adaptada de WIYONO, 2007

#### 2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como finalidade revisar conceitos sobre resinas naturais, desde a extração da natureza até a síntese do éster de glicerol, explorando seu mecanismo passo a passo, de forma que fique claro como esta reação ocorre. Além de entender os tipos de análise realizados no controle de qualidade e explorar as aplicações gerais deste material na sociedade.

MPA Metilester

#### 3. METODOLOGIA

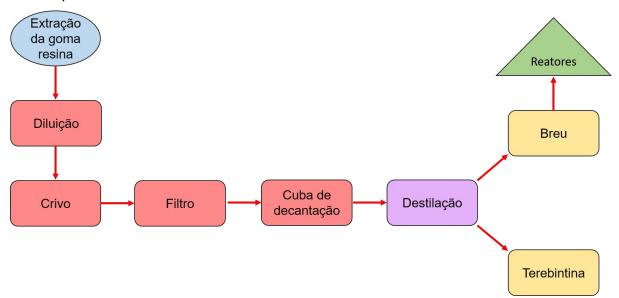
Para a elaboração deste trabalho, foi realizado um levantamento bibliográfico de artigos científicos, estudos acadêmicos e informações da própria empresa. Todas as informações da empresa são recentes e foram previamente revisadas e

analisadas, para evitar exposição de informações sigilosas de produção e matériaprima.

## 4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 4.1 PROCESSO PRODUTIVO

Antes de serem comercializados, todos os produtos da goma resina passam por processos químicos e físicos (fluxograma 1), visando as melhores especificações para cada produto, além do controle de qualidade realizado ao final destes processos.



Fluxograma 1: processo produtivo da indústria de resinas naturais.

#### 4.1.1 Extração da goma

Como citado anteriormente neste trabalho, a goma resina é uma secreção liberada pelas árvores quando há algum corte ou ruptura, e é justamente este ponto que as empresas exploram para poder extraí-la.

É realizado um corte em formato de V no caule da árvore (Figura 7), fundo o suficiente para que possa atingir o lenho sem feri-lo, e assim os canais resiníferos ficarem expostos. Também é feita a aplicação da pasta chamada de estimulante, composta por ácidos, que ativam os canais resiníferos e ajudam no processo de secretar a goma resina, a qual pinga em sacos, onde é armazenada antes de ir para o barril (AS RESINAS, 2022), um processo semelhante à extração do látex.

Esses barris são transportados através de caminhões, das plantações até a fábrica, onde começa o processo de transferir a goma para barcas.



**Figura 7:** Plantação de árvores do tipo *pinus* durante o processo de extração da goma resina.

Fonte: AS RESINAS, 2022.

## 4.1.2 Separação do breu e terebintina

Após ser transferida para as barcas, a goma irá passar pelo processo que tem como objetivo a separação do breu e da terebintina.

O primeiro passo será passar pela limpeza, que é composta pelas etapas de: diluição através de aquecimento, pré-filtragem (crivo) e filtragem. Estas primeiras etapas têm a finalidade de retirar todos os objetos oriundos da natureza, como galhos e folhas.

Após a limpeza, a goma é armazenada em uma cuba, onde será feita a decantação do material, para assim poder seguir para a etapa final, a destilação, feita por arraste a vapor, pois assim é possível haver separação de porção volátil (terebintina) e porção não volátil (breu).

A terebintina é comercializada em sua forma pura, ou seja, não passa por mais nenhuma modificação, sendo transferida para o tanque de armazenamento.

Já o breu, pode e é comercializado em sua forma pura, mas também como seus derivados.

#### 4.1.3 Reações com breu

O breu, após separado da terebintina, é separado em dois caminhos diferentes: o ensacamento e comercialização e, para as linhas de produção de derivados.

As linhas de produção de derivados são separadas entre reações de esterificação e reações Diels-Alder (Figura 8), dessa forma, é possível evitar qualquer contaminação nos processos de produção das diferentes resinas (AS RESINAS, 2022).



Figura 8: Separação das linhas de produção de derivados.

Fonte: AS RESINAS, 2022.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS DERIVADOS DE BREU

Tanto mercado nacional quanto internacional exigem uma série de especificações para os derivados de breu, pois dessa forma, é possível compreender se aquele produto atende os requisitos para a aplicação que o cliente procura.

#### 4.2.1 Índice de acidez

O teste de índice de acidez é realizado durante as reações e também no produto final, pois assim, é possível acompanhar em qual etapa está a reação, em razão de que o índice de acidez irá diminuir quando os ácidos resínicos forem reagidos.

Esse teste se inicia na realização da solução titulante, produzida com hidróxido de potássio (KOH), de acordo com a metodologia indicada. Posteriormente, é feita a padronização com biftalato de potássio, a fim de calcular a normalidade da solução preparada para que assim, possa-se realizar a titulação das amostras, as quais são preparadas geralmente com tolueno e álcool isopropílico como solvente, as que se diferenciam apenas são as resinas maleica (solubilizada em tolueno somente) e fumárica (solubilizada em etanol).

O cálculo do índice de acidez, é dado pela equação 1 e sua unidade de medida é em *mgKOH / mg amostra*.

$$IA = \frac{V(KOH) * 56,1 * N(KOH)}{P}$$
 (eq. 1)

Onde, V(OH) = volume de solução titulante

N(OH) = normalidade da solução titulante

P = peso da amostra (g)

#### 4.2.2 Cor Gardner

A análise de cor das amostras, pode ser feita a olho nu, se houver comparativos para isto, mas também pode ser realizada com um colorímetro, que dará o valor da cor de acordo com a escala *Gardner* (Figura 9), a qual mede colorações do marrom ao amarelo.

Para esta análise, a amostra é diluída com solvente apropriado, de acordo com sua solubilidade, colocada em uma cubeta e inserida no colorímetro, que, após ser zerado e calibrado de forma adequada, poderá indicar o valor medido.

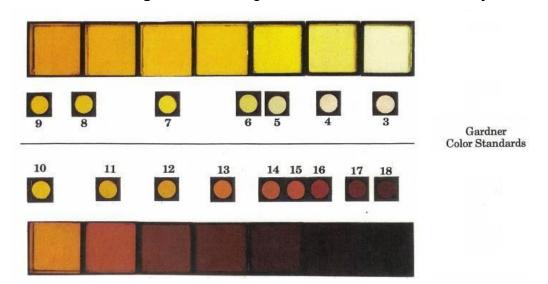


Figura 9: Escala gardner de acordo com a coloração.

Fonte: adaptado de FERREIRA, 2016.

#### 4.2.3 Estabilidade térmica

O teste de estabilidade térmica é realizado com o produto final, que é colocado em uma estufa a 190° C.

A primeira amostra é retirada quando a estufa atinge essa temperatura, a segunda será retirada após 6h e depois disso, serão retiradas amostras 24, 48, 72 e 96 horas após a primeira amostra. Desta forma, será possível fazer a análise de como a coloração mudou de acordo com o tempo que o produto foi exposto a uma temperatura considerada alta, e isso é feito de forma visual, ou seja, a olho nu, e também utilizando o colorímetro de escala de cor Gardner.

#### 4.2.4 Ponto de amolecimento

O ponto de amolecimento é a temperatura em que materiais amorfos perdem a propriedade mecânica de componentes elásticas, e começam a fluir, como se estivessem no estado líquido (condição que não é aplicada a sólidos amorfos). A metodologia mais utilizada é o *Ring and Ball* (Figura 10), que consiste em aplicar a amostra em um anel metálico, o qual é acomodado em um suporte específico sob o peso de uma esfera de aço e submerso em banho de líquido (podendo ser glicerina ou água), juntamente com um termômetro. Logo, este banho é colocado em cima de uma chapa de aquecimento, com rampa constante de 5°C/minuto. A temperatura,

de acordo com o termômetro, em que a esfera metálica atravessa a amostra e toca a plataforma inferior do suporte é determinada como o ponto de amolecimento.



Figura 10: Estrutura do Ring and Ball.

Fonte: SUSTAINABLE ASPHALT RESEARCH GROUP, 2020.

## 4.3 ESTERIFICAÇÃO

#### 4.3.1 Reagentes

#### 4.3.1.1 Ácido Abiético

A goma resina, produzida no parênquima de árvores coníferas, possui a função biológica associada ao mecanismo de defesa destas plantas, contra os agentes patogênicos que podem atacá-las em seu local de ruptura (JÚNIOR, 2018).

Existem certas substâncias (Figura 11) que são chamadas de ácidos abietadienódicos, isto, porque são isômeros do ácido abiético, que diferem entre si pela posição das ligações duplas, de forma que, o único a possuir ligação exocíclica é o neoabiético. Além disso, o ácido desidroabiético possui aromaticidade pois concentra 3 ligações duplas deslocalizadas.

ácido abiético

ácido levopimárico

ácido desidroabiético

ácido palústrico

ácido neoabiético

Figura 11: Ácidos do tipo abiético.

Fonte: LOPES, 2008.

## 4.3.1.2 Glicerol

Com a alta no preço do petróleo, no Brasil e no mundo, uma alternativa a esse combustível tem sido buscada, dessa forma, produtos como o biodiesel se tornaram atrativos e sua produção aumentou. Um de seus principais subprodutos é o glicerol (Figura 12), formado na reação de saponificação de óleos vegetais (Adhikari et al., 2008), que, portanto, obteve também um crescimento em sua produção e assim, é um reagente de fácil acesso, sendo muito viável para utilizar-se como reagente de certas reações – como reações de derivação do breu.

Figura 12: Síntese do glicerol.

Fonte: DIAS, 2022.

#### 4.3.2 Mecanismo

O mecanismo de síntese do éster de glicerol é uma esterificação de Fischer (Figura 13), o qual envolve a conversão do ácido carboxílico em éster através de reação com um álcool em meio ácido.

Fonte: adaptado de KLEIN, 2016.

A primeira etapa da síntese, é a transferência de próton liberado pelo meio ácido para o ácido abiético, para assim ocorrer a protonação do grupo carbonila, fazendo com que ele se torne mais eletrofílico.

Com a carbonila mais favorável a ataques nucleofílicos, o glicerol pode atacar sua ligação dupla, migrando elétrons para a carga positiva e ligando-se ao carbono. O glicerol, já ligado ao ácido abiético, estará com uma carga positiva, dessa forma, fica suscetível à desprotonação, que é feita por outra molécula de glicerol, livre.

Com a molécula sem cargas, é possível realizar a transferência de próton, do glicerol livre protonado, para o grupo OH original do ácido carboxílico, o qual se torna em água, ou seja, um grupo de saída melhor. Assim, é realizada a ejeção da água, voltando a formar o grupo carbonila - protonado - a partir da transferência de elétrons.

Posteriormente, é realizada a desprotonação do grupo carbonila, com uma molécula de glicerol, formando então o produto final, éster de glicerol, com sua molécula neutra e estável.

## 4.4 APLICAÇÕES DO ÉSTER DE GLICEROL

O uso do éster de glicerol se iniciou com os revestimentos protetores, tintas de impressão, e como taquificante de adesivos *hot-melt*, sendo esta última utilizada até hoje pelo mercado.

Nos dias atuais, além da aplicação em adesivos, esse éster também é encontrado na composição de ceras depilatórias e na indústria alimentícia, mais especificamente em gomas de mascar.

## 4.4.1 Ceras depilatórias

As primeiras ceras depilatórias foram introduzidas no continente europeu no século XIX e sua composição inicial era majoritariamente óleos de mamona e terebintina e álcoois (HOWARD, 1974). Com o passar dos anos, os óleos foram sendo substituídos, e hoje em dia, usa-se resina.

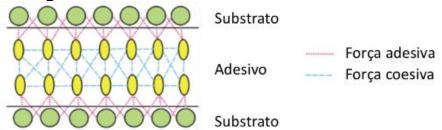
Os ésteres de breu e principalmente o éster de glicerol, levam vantagem neste caso em razão do seu baixo ponto de amolecimento, o que permite maleabilidade do produto final em temperaturas não tão quentes. Outra vantagem dos ésteres de glicerol neste caso é que - dependendo da formulação - ele não oferece perigos à pele, ao contrário do breu, que pode causar alergias.

#### 4.4.2 Adesivos Hot-melt

Os adesivos *hot-melt* são compostos por materiais termoplásticos e sem o uso de solventes voláteis, seu mecanismo de ação se dá pela aplicação acima da temperatura de fusão ou temperatura de amolecimento, tais parâmetros são influenciados pela composição química das matérias primas.

As resinas são muito utilizadas como agentes taquificantes do adesivo *hot-melt* e para melhorar as interações com o substrato (Figura 14).

Figura 14: Fenômenos de adesão e coesão de um adesivo.



Fonte: ADHESIVES.ORG, 2022.

Devido à sua compatibilidade com inúmeros tipos de polímeros, o éster de glicerol possui flexibilidade na formulação de adesivos *hot-melt*. Com as suas temperaturas de ponto de amolecimento baixas, essa resina permite aplicação de forma mais facilitada.

Contudo, as resinas naturais apresentam uma desvantagem em relação às resinas sintéticas, que é pouca estabilidade térmica, o que faz com que a coloração se torne ainda mais escura com o tempo, não sendo viável para o mercado em alguns casos. O éster de glicerol, por sua vez, é a resina derivada de breu com coloração mais clara e melhor estabilidade, sendo indicada então para este uso.

#### 4.4.3 Indústria alimentícia

Gomas de mascar são compostas de goma base (Figura 15), açúcar, estabilizantes, amolecedores e saborizantes. Sua goma base é composta de um elastômero de base polimérica, um componente modificante (geralmente de resina de éster) e um extensor de carbonato de cálcio.

As resinas de éster atuam na modificação de propriedades dos polímeros como: elasticidade, "chew" e compatibilidade com outros ingredientes da goma. Elas devem ser preparadas com todo cuidado para respeitar as normas da indústria de alimentos.

Figura 15: Goma base de goma de mascar.



Fonte: CONIBA ALIMENTOS, 2022.

#### 5. CONCLUSÃO

A procura por alternativas renováveis ao plástico é um tema em evidência na sociedade atual após diversas comprovações do tempo de decomposição deste material. Em consequência deste fato, as resinas naturais começaram a ganhar notoriedade no mercado, uma vez que são extraídas diretamente da natureza, tornando sua degradação mais rápida e menos nociva para o meio ambiente.

Após revisão do processo produtivo das resinas naturais, pode-se observar seu benefício ecológico em relação ao tempo de decomposição. Contudo, o éster de glicerol ainda possui ainda maiores vantagens quando as propriedades físico-químicas são levantadas, comparando com outras resinas e com o breu, como sua coloração mais clara, ponto de amolecimento em uma temperatura menor e acidez baixa (resultante do processo de esterificação), propriedades estas, visualizadas através de simples análises físico-químicas, as quais possuem baixos custos, como também sua própria síntese, que possui um mecanismo simples e reagentes disponíveis de processos renováveis.

#### 6. REFERÊNCIAS

ADHIKARI, S. ET AL. Hydrogen production from glycerin by steam reforming over nickel catalysts. Renew. Energy 1097, 1100, 2008.

- AÍS, F. A. Síntesis y Caracterización de Poliuretanos Termoplásticos que Contienen Resinas de Colofonia y su Aplicación como Adhesivos. 2000. 289 f. Tese (Doutorado) Curso de Ciências Químicas, Inescop, Universidad de Alicante, Alicante, 2000. Acesso em: 004/08/2022.
- ALMEIDA, T. **Produção de breu e terebintina a partir da goma resina de Pinus sp.**, classificação e quantificação dos resíduos do processo produtivo e sua implicação no meio ambiente. 2015. 66f. Tese de conclusão de curso. Unesp. Itapeva.
- BELGACEM, M. N. GANDINI, A. **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. Oxford: Elsevier, 2008. Acesso em: 10/08/2022.
- CONIBA ALIMENTOS. **Goma base.** Disponível em < <a href="https://www.coniba.com.br/">https://www.coniba.com.br/</a>>. Acesso em 11/08/2022.
- DIAS, D. L. "Glicerol"; Brasil Escola. Disponível em: <a href="https://brasilescola.uol.com.br/quimica/glicerol.htm">https://brasilescola.uol.com.br/quimica/glicerol.htm</a>. Acesso em 10/08/2022.
- DOMÉNECH-CARBÓ, M. T. DOMÉNECH-CARBÓ, A. GIMENO-ADELANTADO, J. V. BOSCH-REIG, F. Identification of Synthetic Resins Used in Works of Art by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Society for Applied SpectroscopySpain, Volume 55, Number 12, 2001.
- EASTMAN. **Tackifier Center**. Disponível em: <a href="https://www.eastman.com/Markets/Tackifier\_Center/Tackifier\_Families/Pages/Tackifier\_Families.aspx">https://www.eastman.com/Markets/Tackifier\_Center/Tackifier\_Families/Pages/Tackifier\_Families.aspx</a>. Acesso em: 05/08/2022.
- ECLYCE, **Resinas**. Disponível em <a href="https://www.ecycle.com.br/resinas-conheasa-diferentes-tipos-composiasao-e-sua-historia-milenar/">https://www.ecycle.com.br/resinas-conheasa-diferentes-tipos-composiasao-e-sua-historia-milenar/</a>. Acesso em 03/08/2022.
- FERNÁNDEZ, M.A. TORNOS, M.P. GARCÍA, M.D. DE LAS HERAS, B. VILLAR, A.M. SÁENZ, M.T. **Anti-inflammatory activity of abietic acid, a diterpene isolated from** *Pimenta racemosa var. grissea. Journal of Pharmacy and Pharmacology*, Volume 53, Issue 6, June 2001, Pages 867–872.
- FERREIRA, T. D. H. **Estudo de ésteres fortificados provenientes de colofônias de diferentes origens**. 2016. 129 f. Dissertação (Mestrado) Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2016. Cap. 2.
- HOWARD, G.M. **Depilatories.** In: Perfumes, Cosmetics and Soaps. Springer, Boston, MA, 1974.
- Huang, Y. Wang, L. Chen, X. Wei, X. Liang, J. Li, W. (2017). Intrinsic kinetics study of rosin hydrogenation on a nickel catalyst supported on spent equilibrium catalyst. RSC Adv. 7. 25780-25788.

ISMAIL, T.N.M.T., HASSAN, H.A., HIROSE, S., TAGUCHI, Y., HATAKEYAMA, T. AND HATAKEYAMA, H. Synthesis and thermal properties of ester-type crosslinked epoxy resins derived from lignosulfonate and glycerol. Polym. Int, 59: 181-186, 2010.

JÚNIOR, A. H. S. Otimização dos processos de extração e purificação parcial de resina de pinus elliottii. Projeto de conclusão de curso. Universidade Federal do Rio Grande. Santo Antônio da Patrulha, RS. 2018.

KARLBERG, AT., HAGVALL, L. Colophony: Rosin in Unmodified and Modified Form. In: John, S., Johansen, J., Rustemeyer, T., Elsner, P., Maibach, H. (eds) Kanerva's Occupational Dermatology. Springer, Cham, 2020.

KLEIN, D. **Química orgânica**. Volume 2. Tradução Oswaldo Esteves Barcia, Leandro Soter de Mariz e Miranda, Edilson Clemente da Silva. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC, p. 336, 2016.

KRATON. **Adesivos.** Disponível em: <a href="http://www.kraton.com/br/products/adhesives/adhesives.php">http://www.kraton.com/br/products/adhesives/adhesives.php</a>. Acesso em: 10/08/2022.

LANGENHEIM, J. H. **Plant Resins.** *American Scientist*, 78(1), 16–24, 1990. Disponível em <a href="http://www.jstor.org/stable/29773859">http://www.jstor.org/stable/29773859</a>. Acesso em 28/07/2022.

LOPES, C. M. O. Caracterização de resinas naturais e seus derivados por análise multivariada. 164 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2008.

MALYSHEVA G. V. BODRYKH N. V. **Hotmelt Adhesives.** Polymer Science. Series D. Glues and Sealing Materials. Bauman Moscow State Technical University. 2011.

MAXIQUIM. Cálculo dos índices de reciclagem mecânica de plásticos pósconsumo no Brasil. Disponível em: <a href="https://www.picplast.com.br/portal/picplast/arquivos/Indices-Reciclagem-2020-PICPlast-divulgacao-final.pdf">https://www.picplast.com.br/portal/picplast/arquivos/Indices-Reciclagem-2020-PICPlast-divulgacao-final.pdf</a>. Acesso em 08/09/2002.

NOVO, L.P. GURGEL, L.V.A. MARABEZI, K. CURVELO, A. A. S. **Delignification** of sugarcane bagasse using glycerol-water mixtures to produce pulps for saccharification. Bioresource Technology, Volume 102, Issue 21, 2011, Pages 10040-10046.

RESINAS, Grupo As. 2022. Disponível em: <a href="http://grupoasresinas.com.br">http://grupoasresinas.com.br</a>. Acesso em: 05/08/2022.

PROPEQ. **Quais são as propriedades e aplicações das resinas?** Disponível em: <a href="https://propeq.com/quais-sao-as-propriedades-e-aplicacoes-das-resinas/">https://propeq.com/quais-sao-as-propriedades-e-aplicacoes-das-resinas/</a>>. Acesso em: 03/08/2022.

SUSTAINABLE ASPHALT RESEARCH GROUP. **Asphalt Binder Softening Point Test - Ring & Ball Method**. Universitis Sains Malaysia. Publicado em 29/05/2020.

Disponível em: <<u>https://www.youtube.com/watch?v=z3BGgzhNzsl</u>>. Acesso em: 05/08/2022.

TOEDT, J. KOZA, D. CLEEF-TOEDT, K. V. Chemical Composition of Everyday **Products.** Westport, Connecticut, 2005.

UNSPLASH, diversas figuras.

WIKIPEDIA, diversas figuras.

WIYONO, B. TACHIBANA, S. TINAMBUNAN, D. **Chemical compositions of pine resin, rosin and turpentine oil from west java.** Journal of Forestry Research Vol. 3 No. 1, March 2006: 7 - 17.

WIYONO, B. TACHIBANA, S. TINAMBUNAN, D. Reaction of Abietic Acid with Maleic Anhydride and Fumaric Acid and Attempts to Find the Fundamental Component of Fortified Rosin. Pakistan Journal of Biological Sciences, 2007, 10: 1588-1595.

ZHANG, D. ZHOU, D. WEI, X. LIANG, J. CHEN, X. WANG, L. Green catalytic conversion of hydrogenated rosin to glycerol esters using subcritical CO2 in water and the associated kinetics. The Journal of Supercritical Fluids, Volume 125, 2017, pags. 12-21.